

**Nature des produits pétroliers et origine
du vieillissement : tentative
de l'identification de la source
via la prise en compte des impacts
et l'analyse de l'âge approximatif
des déversements**

Rapport final

BRGM/RP-64174-FR

Décembre 2014



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Nature des produits pétroliers et origine du vieillissement : tentative de l'identification de la source via la prise en compte des impacts et l'analyse de l'âge approximatif des déversements

Rapport final

BRGM/RP-64174-FR

Décembre 2014

Étude réalisée dans le cadre des projets
de Service public du BRGM-MEEDDAT 2008 n° 0001386

**S. Colombano, A Saada, E. Victoire, V. Guerin, C. Zornig, L. Amalric, M. Blessing,
D. Widory, D. Hube et C. Blanc**
Avec la collaboration de J-C. Honrado et B. Gassiat

| |
|---|
| Vérificateur : Nom : P. Bataillard Date : 09/12/14 Signature :  |
|---|

| |
|---|
| Approbateur : Nom : N. Dörfliger Date : 11/12/2014 Signature :  |
|---|

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.

Mots clés :

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Colombano S., Saada A, Victoire E., Guerin V., Zornig C., Amalric L., Blessing M., Widory D., Hube D. et Blanc C. avec la collaboration de Honrado J-C. et Gassiat B. (2014) - Nature des produits pétroliers et origine du vieillissement : tentative de l'identification de la source via la prise en compte des impacts et l'analyse de l'âge approximatif des déversements. Rapport final. Rapport BRGM RP-64174-FR, 163 p., 62 fig., 33 tabl.

Synthèse

D'après les données BASOL, près de 37 % des sites en France sont concernés par des pollutions aux hydrocarbures pétroliers (Basol, 2013).

Au vu des difficultés de gestion des sites impactés par ces hydrocarbures (du fait de la grande variété des composés susceptibles d'être rencontrés, de leur évolution dans le temps et dans l'espace ainsi que de la diversité des caractéristiques physico-chimiques et toxicologiques), certains pays ont jugé nécessaire de mettre en place de nouvelles approches basées notamment sur une combinaison des méthodes d'analyses et d'interprétation plus appropriées.

Le rapport a pour but de présenter ces méthodes qui permettent de mieux appréhender les sources de pollution, les impacts et le devenir des produits pétroliers dans les sols et les eaux souterraines. La combinaison de ces techniques est dénommée « environmental forensics » (ou « forensie environnementale » en français).

Le présent rapport comprend six parties complémentaires :

1. description des caractéristiques physico-chimiques des produits pétroliers et de leurs sous-produits de dégradation ;
2. présentation de la démarche de Forensie Environnementale ;
3. présentation des méthodes d'analyses des hydrocarbures et de ses dérivés ;
4. interprétation ;
5. présentation de la méthodologie graduée de forensie environnementale ;
6. cas concrets : exemples illustratifs.

1) Description des caractéristiques physico-chimiques des produits pétroliers et de leurs sous-produits de dégradation

Les produits pétroliers (pétroles bruts ou produits raffinés) sont principalement composés d'hydrocarbures de type alcanes, mono-aromatiques (BTEX) et aromatiques polycycliques (HAP). On en distingue plusieurs types :

- le pétrole brut : il s'agit d'un mélange complexe d'hydrocarbures dont la composition varie en fonction des conditions de formation du pétrole ;
- les produits pétroliers commerciaux raffinés (essence, diesel, kérosène, fuel ordinaire, huile moteur) : la composition chimique de ces hydrocarbures est dépendante du pétrole d'origine et des conditions de raffinage. Chaque grande famille de produits pétroliers (léger, moyen) se distingue par la longueur moyenne des chaînes hydrocarbonées ;
- les produits de dégradation dans les sols et les eaux souterraines : les hydrocarbures déversés dans l'environnement subissent différents types de dégradations (chimiques, physiques et biologiques) entraînant un changement dans leur composition chimique en fonction du temps (volatilisation, dégradation des alcanes légers et des BTEX par exemple).

Chaque produit possède des caractéristiques physico-chimiques qui lui sont propres. Lorsqu'un produit pétrolier est déversé dans le milieu naturel, il subit une série de changements physico-chimiques (on parle de « vieillissement » du produit) qui sera notamment fonction du temps et des conditions hydrogéo-chimiques du milieu. Les processus

de vieillissement sont, à court terme, l'étalement, la volatilisation, la dispersion, l'émulsification et la dissolution, et à long terme, l'oxydation et la biodégradation.

Les hydrocarbures pétroliers contiennent certaines molécules spécifiques en faibles concentrations (biomarqueurs, HAP). Leur (non)présence va dépendre des conditions de formation et de raffinage du pétrole. Ainsi, chaque type d'hydrocarbures pétroliers possède une empreinte chimique unique en biomarqueurs et HAP. Du fait de leur forte résistance aux phénomènes d'altération, certains biomarqueurs et HAP sont des composés très précieux dans le sens où, ne s'altérant pas, ils permettent de remonter à l'origine d'une pollution, même si les autres composés ont été altérés.

2) Présentation de la démarche de Forensie Environnementale

La démarche de forensie environnementale a été mise en place pour répondre à des questions de responsabilité de pollueur. Elle s'appuie sur des informations concernant la source de pollution, sa datation, sa composition ainsi que l'étendue de son impact.

L'objectif est de mettre en œuvre des méthodes analytiques de pointe, de les interpréter par des méthodes spécifiques (ratios, signatures) et de donner une réponse univoque pour déterminer une relation « sources-impacts » (« multiple-line-of-evidence »).

3) Présentation des méthodes d'analyses des hydrocarbures et de ses dérivés

Les méthodes analytiques suivantes sont présentées :

- les méthodes physico-chimiques (spectroscopie Infra Rouge (IR), chromatographie gaz (CG) et liquide (CL), les méthodes biochimiques (immuno-essais)) ;
- les méthodes isotopiques.

La CG, couplée à un Détecteur à Ionisation de Flamme (DIF) ou couplée à un Spectromètre de Masse (SM), peut être utilisée pour les analyses des hydrocarbures. En effet, l'étude des profils chromatographiques en CG/DIF (distribution des alcanes et des aromatiques dans le cas d'une séparation préalable) peut permettre de différencier les coupes pétrolières (essence, gazole, fioul lourd...). Par ailleurs, l'analyse par CG/SM permet d'obtenir des informations complémentaires sur la présence ou non et, le cas échéant la distribution, de certains composés caractéristiques (biomarqueurs et HAP). Les analyses par chromatographie en phase gazeuse à détecteur DIF ou SM sont ainsi particulièrement appropriées pour la caractérisation et la différenciation de source de pollution par comparaison des profils chromatographiques d'échantillons contaminés et par comparaison de certains ratios de biomarqueurs ou HAP.

Par ailleurs, le profil chromatographique peut apporter des renseignements sur le degré de dégradation physique et/ou biologique (perte des alcanes légers, formation d'une bosse dans les profils chromatographiques). Cette information peut permettre, le cas échéant, d'approcher un état de dégradation.

L'analyse des isotopes stables constitue un outil complémentaire de différenciation des hydrocarbures. En effet, la composition isotopique des pétroles bruts et raffinés est telle que chaque produit pétrolier porte une signature isotopique spécifique et reconnaissable. Ces analyses sont le plus souvent réalisées par CG/SMRI (Spectrométrie de Masse à Rapports Isotopiques). Sous réserve que les valeurs initiales n'aient pas été modifiées par un fractionnement isotopique (dégradation), les polluants de différentes origines peuvent ainsi être directement discriminés par leur signature isotopique.

Au contraire, dans certaines conditions, il est possible de déterminer le degré de dégradation de certains polluants grâce à l'analyse des isotopes. Ces processus destructifs peuvent s'accompagner d'un fractionnement isotopique significatif. En général, les bactéries vont avoir une préférence pour dégrader les molécules contenant des isotopes légers plutôt que les isotopes lourds. Par conséquent, la fraction des composés de départ s'enrichit en isotopes lourds. Un fractionnement isotopique isotope lourd / isotope léger s'opère alors.

4) Interprétation

Les différents outils à disposition pour étudier l'empreinte chimique des hydrocarbures comprennent :

- la comparaison des profils chromatographiques globaux ;
- la comparaison des profils chromatographiques par fractions ;
- la comparaison de certains rapports caractéristiques ;
- la comparaison des ratios isotopiques.

La comparaison des profils chromatographiques globaux :

Obtenus par CG/DIF, l'empreinte chimique des hydrocarbures représente la distribution en hydrocarbures de différentes fractions hydrocarbonées. La nature de l'échantillon dégradé peut être déterminée par analyse du profil chromatographique global car chaque coupe pétrolière contient des fractions différentes d'hydrocarbures paraffiniques, naphéniques ou aromatiques. En comparant deux profils chromatographiques, il est possible de corréliser ou différencier deux hydrocarbures. Par ailleurs, l'analyse du chromatogramme permet de détecter une éventuelle dégradation du pétrole (disparition des alcanes légers, apparition d'une enveloppe mal résolue en forme de patateïde sur le chromatogramme). La modification importante du profil chromatographique rend parfois difficile et ambiguë l'identification d'une source ou d'un degré de maturité (*i.e.* les huiles mures partiellement biodégradées ressemblent souvent à des huiles de faible maturité en composition). L'analyse des profils globaux ne suffit alors pas. Dans ce cas, d'autres méthodes analytiques sont utilisées pour une caractérisation plus précise des hydrocarbures (CG/SM).

La comparaison des profils chromatographiques par fractions :

Des informations concernant la ressemblance ou non entre deux hydrocarbures peuvent aussi être mises en évidence via l'analyse par CG/DIF des fractions aliphatiques et aromatiques après séparation préalable du produit à analyser. Cependant, l'analyse des fractions « aromatiques » peut être réalisée de manière plus précise par utilisation de la CG/SM.

Chaque coupe pétrolière présente une composition différente en HAP selon son origine. Cette composition unique, associée à une résistance particulière à la dégradation, font de ces composés une source d'informations utile pour l'identification de certains hydrocarbures. Du fait de leur faible concentration dans les produits pétroliers, la résolution de la CG/DIF ne permet pas toujours une quantification précise des HAP ; par contre, l'analyse de la distribution des HAP par GC/SM permet de distinguer les HAP de différentes origines. Qui plus est, l'état de dégradation peut être estimé à partir du diagramme de distribution des HAP obtenu par le couplage CG/SM, en observant la disparition des HAP légers (2 et 3 cycles).

Par ailleurs, chaque hydrocarbure présente une composition différente en biomarqueurs selon son origine. Certains de ses biomarqueurs sont récalcitrants. L'utilisation de ces biomarqueurs permet de différencier les origines d'hydrocarbures lourds et ce même lorsque

le produit a été altéré et a perdu une partie de ses constituants. Les pristanes et phytanes peuvent être analysés par CG/DIF lorsque les chromatogrammes sont bien résolus ; les ratios alcanes/isoprénoïdes (nC17/Pristane ou nC18/Phytane) et Phytanes/Pristanes peuvent alors être utilisés pour distinguer deux sources de pollution ainsi qu'un vieillissement des hydrocarbures. Les autres biomarqueurs, du fait de leur nature et de leur faible concentration dans les produits pétroliers, sont principalement détectables par CG/SM.

La comparaison de certains rapports caractéristiques (biomarqueurs et HAP)

L'utilisation des ratios de biomarqueurs et HAP permet de s'affranchir des effets de variation des concentrations liée aux conditions du milieu (dilution...). Les ratios utilisés sont principalement des rapports de concentrations entre deux composés. On distingue :

- les ratios constants quel que soit l'état de dégradation des hydrocarbures pétroliers : l'utilisation par comparaison de ce type de ratios permet d'identifier des hydrocarbures de même origine ;
- les ratios qui varient selon l'état de dégradation des hydrocarbures pétroliers : l'utilisation de ce type de rapports permet d'estimer un état de dégradation du déversement d'hydrocarbures.

Différents composés peuvent être pris en compte pour établir ces ratios : les n-alcanes, les biomarqueurs (isoprénoïdes, terpanes, stéranes, sesquiterpanes et diamandoides) et les HAP (dont les HAP soufrés).

La comparaison des ratios isotopiques :

L'analyse des isotopes stables présente de nombreuses applications en matière de forensie environnementale. Mais, dans la plupart des cas, elle doit être utilisée en combinaison avec d'autres méthodes analytiques (par exemple la CG/SM). L'analyse isotopique permet de distinguer différentes sources d'hydrocarbures par comparaison des ratios isotopiques. On peut distinguer les ratios isotopiques des hydrocarbures dans leur globalité, les ratios isotopiques pour une famille de composés après un fractionnement préalable du produit à analyser et, les ratios isotopiques pour un composé individuel (BTEX...). Par ailleurs, l'analyse des rapports isotopiques procure des indications sur le fractionnement ce qui, dans certains cas, permet de mettre en évidence une biodégradation.

5) Présentation de la méthodologie graduée de forensie environnementale

La méthodologie de forensie environnementale pour l'identification d'une source de pollution aux hydrocarbures pétroliers peut être réalisée en plusieurs étapes :

- le premier niveau consiste en des analyses simples des hydrocarbures (par immuno-essais et analyses classiques des hydrocarbures totaux par exemple) ;
- le deuxième niveau repose sur des analyses des échantillons par CG/DIF. Cette étape se base sur *i* : la comparaison de chromatogrammes ; *ii* : l'établissement des fractions aliphatiques et aromatiques et enfin, *iii* : la détermination des ratios caractéristiques (C₁₇/Pristane ; C₁₈/Phytane et Pristane/Phytane) ;
- le troisième niveau s'appuie sur des analyses par CG/SM afin d'identifier la présence de biomarqueurs et de HAP. Cette étape permet aussi de déterminer certains ratios de biomarqueurs/HAP caractéristiques de certains hydrocarbures pétroliers. Par cette méthode, il est aussi possible de déterminer la composition en paraffines (P), isoparaffines (I), aromatique (A), naphthalène (N) et oléfine (O). C'est la méthode PIANO, utilisée pour les produits légers.

6) Cas concrets

Enfin, quelques cas concrets d'identification de pollutions aux hydrocarbures pétroliers sont présentés.

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| 1. Introduction | 19 |
| 2. Généralités sur les hydrocarbures | 21 |
| 2.1. COMPOSITION CHIMIQUE DES HYDROCARBURES PÉTROLIERS | 21 |
| 2.1.1. Hydrocarbures saturés (alcanes) | 22 |
| 2.1.2. Hydrocarbures insaturés | 22 |
| 2.1.3. Composés aromatiques monocycliques : BTEX..... | 22 |
| 2.1.4. Composés aromatiques polycycliques : HAP | 24 |
| 2.1.5. Composés polaires | 25 |
| 2.1.6. Caractéristiques générales des hydrocarbures | 26 |
| 2.2. FAMILLES D'HYDROCARBURES PÉTROLIERS | 27 |
| 2.2.1. Pétrole brut | 27 |
| 2.2.2. Produits pétroliers commerciaux | 30 |
| 2.2.3. Espèces caractéristiques des produits pétroliers : les biomarqueurs | 36 |
| 2.3. DÉGRADATION DES PRODUITS PÉTROLIERS..... | 38 |
| 3. Objectifs de la forensie environnementale | 41 |
| 3.1. FORENSIE ENVIRONNEMENTALE..... | 41 |
| 3.2. QUAND LA FORENSIE ENVIRONNEMENTALE EST-ELLE MISE EN ŒUVRE ? ... | 42 |
| 3.3. QUI FAIT APPEL À LA FORENSIE ENVIRONNEMENTALE ? | 42 |
| 3.4. FORENSIE ENVIRONNEMENTALE APPLIQUÉE AUX HYDROCARBURES | 42 |
| 3.5. EMPREINTE CHIMIQUE DES HYDROCARBURES..... | 43 |
| 4. Méthodes d'analyses des hydrocarbures | 45 |
| 4.1. MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE | 47 |
| 4.1.1. Intérêts pour la forensie environnementale | 47 |
| 4.1.2. Principe et description..... | 47 |
| 4.1.3. Limites de la technique | 47 |
| 4.2. MÉTHODE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE..... | 48 |
| 4.2.1. Intérêt pour la forensie environnementale | 48 |
| 4.2.2. Principe et description..... | 48 |
| 4.2.3. Limites de la technique | 49 |
| 4.3. IMMUNO-ESSAIS..... | 50 |
| 4.3.1. Intérêts pour la forensie environnementale | 50 |
| 4.3.2. Principe et description..... | 50 |

| | |
|---|-----------|
| 4.3.3. Limites de la technique | 50 |
| 4.4. CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHES MINCES | 51 |
| 4.4.1. Intérêts pour la forensie environnementale | 51 |
| 4.4.2. Principe et description..... | 51 |
| 4.4.3. Limites de la technique | 52 |
| 4.5. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CG)..... | 53 |
| 4.5.1. Intérêts pour la forensie environnementale | 53 |
| 4.5.2. Principe et description..... | 53 |
| 4.5.3. Limites de la technique | 54 |
| 4.5.4. Analyse par CG/DIF | 55 |
| 4.5.5. Analyse par CG/SM | 56 |
| 4.5.6. Autres détecteurs de la CG appliqués à l'analyse des hydrocarbures..... | 58 |
| 4.6. CHROMATOGRAPHIE GAZ À DEUX DIMENSIONS (CG X CG) | 60 |
| 4.6.1. Intérêt pour la forensie environnementale | 60 |
| 4.6.2. Principe et description..... | 60 |
| 4.7. MÉTHODES CHROMATOGRAPHIQUES EN PHASE LIQUIDE (CL)..... | 61 |
| 4.7.1. Intérêt pour la forensie environnementale | 61 |
| 4.7.2. Principe et description..... | 61 |
| 4.8. MÉTHODE ISOTOPIQUE | 62 |
| 4.8.1. Intérêt pour la forensie environnementale | 62 |
| 4.8.2. Ratios isotopiques..... | 63 |
| 4.8.3. Analyse des isotopes stables..... | 66 |
| 4.8.4. Avantages et limites de la méthode isotopique | 67 |
| 4.9. ADAPTATION DES MÉTHODES D'ANALYSE DES HYDROCARBURES À LA FORENSIE ENVIRONNEMENTALE..... | 68 |
| 5. Méthodes d'interprétation | 73 |
| 5.1. ANALYSE ET COMPARAISON DE PROFILS CHROMATOGRAPHIQUES OBTENUS PAR CG/DIF | 73 |
| 5.1.1. Objectif : caractériser la nature de l'hydrocarbure analysé | 73 |
| 5.1.2. Objectif : distinguer différentes sources d'hydrocarbures de même nature | 76 |
| 5.1.3. Objectif : caractériser l'état de dégradation du produit pétrolier déversé | 76 |
| 5.2. UTILISATION DES HAP | 79 |
| 5.2.1. Objectif : distinguer deux sources d'hydrocarbures | 79 |
| 5.2.2. Objectif : caractériser l'état de dégradation du produit pétrolier..... | 81 |
| 5.3. UTILISATION DES BIOMARQUEURS | 81 |
| 5.3.1. Objectif : distinguer différentes sources d'hydrocarbures | 81 |
| 5.4. UTILISATION DES ADDITIFS ET COLORANTS | 83 |
| 5.4.1. Objectif : distinguer deux sources d'hydrocarbures | 83 |

| | |
|---|------------|
| 5.4.2. Objectif : caractériser l'état de vieillissement d'un hydrocarbure | 85 |
| 5.5. COMPARAISON DES RAPPORTS CARACTÉRISTIQUES..... | 86 |
| 5.5.1. Rapports des alcanes | 88 |
| 5.5.2. Rapport des biomarqueurs..... | 89 |
| 5.5.3. Rapports des HAP | 90 |
| 5.5.4. Rapport des BTEX | 92 |
| 5.5.5. Rapport des composés : paraffines, isoparaffines, aromatiques, naphthalènes, oléfines | 93 |
| 5.6. UTILISATION DES RATIOS ISOTOPIQUES | 94 |
| 5.6.1. Objectif : distinguer différentes sources d'hydrocarbures | 94 |
| 5.6.2. Objectif : mettre en évidence une biodégradation | 99 |
| 6. Méthodologie graduée..... | 103 |
| 6.1. PREMIER NIVEAU | 104 |
| 6.2. DEUXIÈME NIVEAU..... | 105 |
| 6.3. TROISIÈME NIVEAU | 107 |
| 7. Illustrations | 109 |
| 7.1. UTILISATION DES MÉTHODES CHIMIQUES..... | 109 |
| 7.1.1. Utilisation des ratios des biomarqueurs pour l'identification d'une source de pollution | 109 |
| 7.1.2. Utilisation des biomarqueurs pour l'identification d'une source de pollution ... | 111 |
| 7.1.3. Utilisation des sesquiterpanes pour identifier une contamination par un diesel | 116 |
| 7.1.4. Distinction entre la contamination liée à un déversement et le bruit de fond .. | 120 |
| 7.1.5. Identification d'échantillons fortement dégradés par utilisation des biomarqueurs | 124 |
| 7.2. UTILISATION DE LA SIGNATURE ISOTOPIQUE | 132 |
| 7.2.1. Caractérisation par isotopie du carbone d'une pollution multiple aux HAP | 132 |
| 7.2.2. Mise en évidence d'une biodégradation d'hydrocarbures aromatiques | 134 |
| 7.2.3. Mise en évidence d'une biodégradation d'hydrocarbures aromatiques | 136 |
| 8. Conclusion | 139 |
| 9. Références bibliographiques..... | 141 |

Liste des figures

| | | |
|-------------|---|----|
| Figure 1 : | Composition d'un pétrole brut (Soltani, 2004) | 28 |
| Figure 2 : | Composition de 636 pétroles bruts en hydrocarbures saturés, aromatiques, résines et asphaltènes (% poids dans la fraction de distillation 210 °C) (Tissot et Welte, 1980)..... | 29 |
| Figure 3 : | Principe d'une raffinerie (SGS, 2006) | 31 |
| Figure 4 : | Exemple de composition d'une essence européenne (Marchal <i>et al.</i> , 2003)..... | 32 |
| Figure 5 : | Exemple de composition d'un gazole européen (Marchal <i>et al.</i> , 2003)..... | 33 |
| Figure 6 : | Structure moléculaire de quelques isoprénoïdes..... | 36 |
| Figure 7 : | Structure moléculaire de quelques terpénoïdes cycliques | 37 |
| Figure 8 : | Nature des biomarqueurs contenus dans les produits pétroliers, et représentation de leur répartition sur un chromatogramme théorique (Wang et Stout, 2007) | 38 |
| Figure 9 : | Panorama des méthodes d'analyse des produits pétroliers (Bocard, 2006)..... | 46 |
| Figure 10 : | Spectre IR de divers produits pétroliers (a : 3040 cm ⁻¹ ; b : 2 960 cm ⁻¹)..... | 49 |
| Figure 11 : | Exemple de spectres IR de divers composés organiques (Weisman, 1998) | 49 |
| Figure 12 : | Exemples de différents produits analysés par CCM (Weisman, 1998) | 52 |
| Figure 13 : | Chromatogramme d'un échantillon d'huile obtenu en CG/SM lors de la recherche des masses caractéristiques des adamantanes (a), diamantanes (b), triamantanes (c) et tétramantanes (d) ; IS = standard interne (Wei <i>et al.</i> , 2007). | 58 |
| Figure 14 : | Teneur en ¹³ C dans divers composés géochimiques (Wang et Stout, 2007)..... | 64 |
| Figure 15 : | Profils chromatographiques de différentes coupes pétrolières obtenus par CG-DIF (Hessen, 2005)..... | 74 |
| Figure 16 : | Profils chromatographiques de différents produits pétroliers et d'un mélange d'hydrocarbures pétroliers (Bocard, 2006). | 74 |
| Figure 17 : | Profils chromatographiques des fraction Saturés et Aromatiques des fiouls Erika et Prestige (Bocard, 2006). | 75 |
| Figure 18 : | Profils chromatographiques de deux gazoles avec une distribution différentes sur le même intervalle de distillation (Bocard, 2006). | 76 |
| Figure 19 : | Profils chromatographiques d'un diesel et d'un diesel biodégradé, obtenus par CG/DIF (Oudijk, 2007). | 77 |
| Figure 20 : | Profils chromatographiques obtenus en CG/DIF d'échantillons d'huile au cours d'étapes de biodégradation croissante (a à d) (Wei <i>et al.</i> , 2007) | 78 |
| Figure 21 : | Empreintes HAP de deux pétroles bruts (Bocard, 2006)..... | 80 |
| Figure 22 : | distribution des HAP dans un diesel (Wang et Fingas, 2003) | 80 |
| Figure 23 : | Distribution des HAP pyrogéniques (Douglas <i>et al.</i> , 2007) | 81 |
| Figure 24 : | Distribution en biomarqueurs de différents produits pétroliers : (a) pétrole brut, (b) huile lubrifiant et (c) essence (Wang et Stout, 2007) | 82 |
| Figure 25 : | Distribution des additifs au plomb dans deux essences distinctes. TML : Tetraméthyle de plomb, TMEL : Triméthyl de plomb, DMDL : Diméthyléthyle de plomb ; MTEL : Méthyletriéthyle de plomb et TEL : Tetraéthyle de plomb (Douglas <i>et al.</i> , 2007)..... | 84 |
| Figure 26 : | Analyse par HPLC/UV de deux gazoles (Martelain, 2010)..... | 85 |
| Figure 27 : | Analyse par HPLC montrant les colorants du fioul (Martelain, 2010)..... | 85 |

| | |
|---|-----|
| Figure 28 : Évolution de l'utilisation des additifs des essences (Gibbs, 1993 ;Gibbs, 1990)..... | 86 |
| Figure 29 : Composition des familles d'hydrocarbures de 5 à 12 atomes de carbone contenus dans l'échantillon, identification et masse relative, et représentation de son empreinte « PIANO » ; essence commerciale européenne (Guibet, 1997a) | 94 |
| Figure 30 : Profils isotopiques de différentes huiles (Whittaker <i>et al.</i> , 1996)..... | 95 |
| Figure 31 : Empreintes chimiques de deux échantillons d'essence (Martelain, 2011) | 96 |
| Figure 32 : Empreintes isotopiques de deux échantillons d'essence (Martelain, 2011) | 97 |
| Figure 33 : Concentration des alcanes en fonction du temps (source de pétrole et pétrole déversé) (Li <i>et al.</i> , 2008) | 97 |
| Figure 34 : Corrélacion entre les ratios isotopiques du carbone 13 des fractions saturés et aromatiques (Wang et Stout, 2007) | 99 |
| Figure 35 : Corrélacion entre les ratios isotopiques d'hydrocarbures (Wang et Stout, 2007) | 99 |
| Figure 36 : Évaluation qualitative d'une dégradation microbiologique naturelle dans un site contaminé par l'additif d'essence MTBE. (Zwank <i>et al.</i> , 2005)..... | 100 |
| Figure 37 : Méthodologie d'investigation d'une source de pollution en hydrocarbures (adaptée de Wang et Stout, 2007)..... | 104 |
| Figure 38 : chromatogramme CG/DIF montrant la distribution des n-alcanes et des isoprénoïdes (Wang et Stout, 2007) | 105 |
| Figure 39 : Superposition de deux chromatogrammes (échantillon déversé + source potentielle) pour vérifier les effets probables d'une dégradation (Wang et Stout, 2007) | 106 |
| Figure 40 : Chromatogrammes obtenus par CG/DIF de la source candidate (A) et d'un échantillon contaminé (B) (Wang et Stout, 2007) | 110 |
| Figure 41 : Schéma de description géographique du site (Oudijk, 2007) | 112 |
| Figure 42 : Spectre de CG-DIF de l'échantillon B-1 (Oudijk, 2007) | 113 |
| Figure 43 : Spectre de CG-DIF de l'échantillon B-5 (Oudijk, 2007) | 114 |
| Figure 44 : Spectres de CG/SM pour m/z=123 des échantillons B-1, B-3, B-4 et B-5 (Oudijk, 2007)..... | 115 |
| Figure 45 : Chromatogrammes CG/DIF des échantillons 1, 2 et 3 (Wang et Stout, 2007) | 117 |
| Figure 46 : Chromatogrammes à m/z = 123 des sesquiterpanes présents dans les échantillons 1, 2 et 3 (Wang et Stout, 2007)..... | 118 |
| Figure 47 : Schéma de description géographique du site (Bence <i>et al.</i> , 1996) | 121 |
| Figure 48 : Schéma de description géographique du site, Golfe d'Alaska (Bence <i>et al.</i> , 1996)..... | 121 |
| Figure 49 : Analyse de la distribution des alcanes par CG/DIF (Bence <i>et al.</i> , 1996)..... | 122 |
| Figure 50 : Analyse par CG/SM des biomarqueurs, Cas de sédiments pré-déversement (Bence <i>et al.</i> , 1996)..... | 123 |
| Figure 51 : Analyse par CG/SM des biomarqueurs, Cas de sédiments contaminés par l'Exxon Valdez (Bence <i>et al.</i> , 1996)..... | 123 |
| Figure 52 : Analyse par CG/SM des biomarqueurs, Cas du pétrole de Katalla (Bence <i>et al.</i> , 1996) | 124 |
| Figure 53 : Schéma de description géographique du site (Wang <i>et al.</i> , 1994)..... | 125 |
| Figure 54 : Analyse par CG/DIF des échantillons S-6 (A), S-2 (B) et S-1 (C) (Wang <i>et al.</i> , 1994) | 126 |
| Figure 55 : Analyse par CG/SM des échantillons pétrole brut vieilli (A), S-6 (B) et S-4 (C) (Wang <i>et al.</i> , 1994) | 128 |

| | |
|--|-----|
| Figure 56 : Distribution des triterpanes (m/z = 191) pour la source de pétrole vieilli (A) et pour l'échantillon S-4 (B) (Wang <i>et al.</i> , 1994)..... | 130 |
| Figure 57 : Distribution des stéranes (m/z = 217 et 218) pour la source de pétrole vieilli (A) et l'échantillon S-4 (Wang <i>et al.</i> , 1994)..... | 131 |
| Figure 58 : Description géographique du site et des points de prélèvements (Kim <i>et al.</i> , 2006)..... | 133 |
| Figure 59 : Ratios isotopiques du carbones dans les échantillons d'étude (Kim <i>et al.</i> , 2006)..... | 134 |
| Figure 60 : Résultats isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ versus concentrations – site ATTENA 2 campagne de 2009 (Blessing <i>et al.</i> , 2012)..... | 135 |
| Figure 61 : Résultats isotopiques δD du toluène (modèle Rayleigh) analyse sur le site ATTENA 2 en 2009 (Blessing <i>et al.</i> , 2012)..... | 135 |
| Figure 62 : Résultats isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ versus concentrations – site ATTENA 3 (Blessing <i>et al.</i> , 2012)..... | 137 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau 1 : Grandeurs caractéristiques des alcanes (Saada <i>et al.</i> , 2005)..... | 22 |
| Tableau 2 : Grandeurs caractéristiques des BTEX (INERIS, 2005)..... | 23 |
| Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP de la liste de l'EPA (Saada <i>et al.</i> , 2005). | 24 |
| Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques des CHA (Borke et Husers, 2008). | 26 |
| Tableau 5 : Caractéristiques de différents pétroles bruts (Guibet, 1997a). | 29 |
| Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures composants le GPL. | 31 |
| Tableau 7 : Propriétés physico-chimiques des essences..... | 32 |
| Tableau 8 : Propriétés physico-chimiques des kérosènes. | 33 |
| Tableau 9 : Propriétés physico-chimiques des gazoles..... | 34 |
| Tableau 10 : Propriétés physico-chimiques des fiouls domestiques. | 34 |
| Tableau 11 : Caractéristiques des principaux additifs utilisés en Europe (Ineris, 2005 ; Stout <i>et al.</i> , 2006)..... | 35 |
| Tableau 12 : Facteurs contrôlant l'empreinte chimique des hydrocarbures (Wang et Stout, 2007)..... | 43 |
| Tableau 13 : Avantages et inconvénients de la méthode gravimétrique appliquée aux hydrocarbures. | 47 |
| Tableau 14 : Avantages et inconvénients de la méthode IR appliquée aux hydrocarbures..... | 50 |
| Tableau 15 : Avantages et inconvénients de la méthode par immuno essai appliquée aux hydrocarbures. | 51 |
| Tableau 16 : Avantages et inconvénients de la CCM..... | 52 |
| Tableau 17 : Avantages et inconvénients de la méthode CG/DIF appliquée aux hydrocarbures. | 56 |
| Tableau 18 : Biomarqueurs contenus dans les pétroles bruts avec la masse de leurs fragments caractéristiques à rechercher par CG/SM (Wang et Stout, 2007). | 57 |
| Tableau 19 : Détecteurs spécifiques aux composés soufrés. | 60 |
| Tableau 20 : Détecteurs de l'HPLC utilisés pour l'analyse des hydrocarbures. | 62 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 21 : Applicabilité des méthodes d'analyses pour les hydrocarbures. | 69 |
| Tableau 22 : Méthodes analytiques utiles pour l'investigation en forensie environnementale appliquée aux hydrocarbures..... | 71 |
| Tableau 23 : Masses caractéristiques des additifs au plomb à rechercher par CG/SM (Douglas <i>et al.</i> , 2007). | 83 |
| Tableau 24 : Liste des indices basés sur les rapports des composés isoprénoïdes, les HAP et les biomarqueurs utilisés pour identifier les échantillons de produits pétroliers (Wang et Stout, 2007)..... | 88 |
| Tableau 25 : Caractéristiques compositionnelles des HAP d'origine pétrolière et d'origine pyrolytique (Bocard, 2006). | 91 |
| Tableau 26 : Exemples de distinction entre deux sources d'hydrocarbures par ratios isotopiques. | 94 |
| Tableau 27 : Valeur de ¹³ C des n-alcanes dans les huiles résiduelles et dans la source (Li <i>et al.</i> , 2008). | 98 |
| Tableau 28 : Ratios des HAP recommandés dans la démarche forensie environnementale (Wang et Stout, 2007). | 107 |
| Tableau 29 : Rapports caractéristiques des isoprénoïdes (Wang et Stout, 2007). | 110 |
| Tableau 30 : Ratios obtenus pour les biomarqueurs (Wang et Stout, 2007). | 111 |
| Tableau 31 : Ratio des sesquiterpanes dans les échantillons 1, 2 et 3 (Wang et Stout, 2007). | 119 |
| Tableau 32 : Distribution des HAP dans les sédiments (Wang <i>et al.</i> , 1994). | 129 |
| Tableau 33 : Résultats des ratios des hopanes et steranes des échantillons (Wang <i>et al.</i> , 1994). | 132 |

Liste des annexes

| | |
|---|-----|
| Annexe 1 : Propriétés et toxicité des TPH (Total Petroleum Hydrocarbons) par fractions spécifiques et par familles..... | 147 |
| Annexe 2 : Ratios recommandés pour les sesquiterpanes..... | 153 |
| Annexe 3 : Ratios recommandés pour les terpanes tri et pentacycliques | 155 |
| Annexe 4 : Ratios recommandés pour les diastéranes | 157 |
| Annexe 5 : Ratios recommandés pour les stéroïdes | 159 |
| Annexe 6 : Inventaires des composés dits PIANO | 161 |

Liste des acronymes

BTEX : Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène

C : Combustion

CAP : Composés Aromatiques Polycycliques

CCM : Chromatographie sur Couche Mince

CG : Chromatographie en Phase Gazeuse

CHA : Composé hétéro-aromatique

CL : chromatographie liquide

CPI : *Carbon Preference Index*

CSIA : *Compound Specific Isotopic Analysis*, Analyse isotopique de composé individuel

DEA : Détecteur d'Emission Atomique

DIF : Détecteur à Ionisation de Flamme

DMS : Détecteur de Masse Sélective

DPI : Détecteur à Photo-ionisation

DPF : Détecteur Photométrique de Flamme

DBT : Dibenzothiophène

DSC : Détecteur des Sulfures par Chimiluminescence

EPA : *Environmental Protection Agency*, Agence pour la protection de l'environnement

ETBE : Éthyle Tertio Butyl Ether

GPL : Gaz Pétrole Liquéfié

HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

HAPS : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique Soufré

HPLC : *High Performance Liquid Chromatography*, chromatographie en phase liquide à haute performance

HT : Hydrocarbures totaux

IR : Infrarouge

MDBT : Méthyldibenzothiophène

MEPS : Micro Extraction en Phase Solide

MPH : Méthylphénantrène

MTBE : Méthyle Tertio Butyl Ether

PCB : Polychlorobiphényle

P&T : Purge and Trap

TAME : tertioamyléther

TBA : Tert Butyl Alcohol

TC : Thermo-Combustion

TPH : *Total Petroleum Hydrocarbon*, teneur totale en hydrocarbure

Ph : Phytane

Pr : Pristane

UCM : *Unresolved Complex Mixture*, Mélange complexe non résolu

UV : Ultra-Violet

SIM : *Selected Ion Monitoring*, Observation d'ions sélectionnés

SM : Spectrométrie de Masse

SMRI : Spectrométrie de Masse à Rapports Isotopiques

SPME : *Solid Phase Micro Extraction*, microextraction en phase solide

1. Introduction

La contamination du sol et du sous-sol est le résultat des effets, souvent cumulés, des activités humaines. Communément, les contaminants sont classés en deux catégories distinctes :

- les métaux et métalloïdes et ;
- les polluants organiques.

D'après les données BASOL, près de 37 % des sites sont concernés par des pollutions aux produits pétroliers (Basol, 2013). La présence de ces hydrocarbures dans les sols et les eaux est parfois préoccupante en raison des conséquences sanitaires, environnementales et économiques qu'elle engendre. L'hétérogénéité des sources entraînent des difficultés en matière d'identification du pollueur. L'identification des pollutions propres à l'activité d'un site et la distinction vis à vis des autres pollutions d'origine anthropique est pourtant indispensable à l'attribution future des responsabilités.

La notion de responsabilité environnementale est apparue via la loi du 1^{er} août 2008 (Articles L.160-1 et R.161-1 et suivants du Code de l'environnement). Ce nouveau terme a pour objet la réparation et la prévention des dommages qui concernent les eaux, les espèces et espaces protégés, les « services écologiques » et les sols.

Les professionnels peuvent s'appuyer sur de nouvelles approches pour établir les responsabilités. Aux États-Unis, une nouvelle discipline baptisée « environmental forensics » ou « forensie environnementale » permet de déterminer l'origine et l'âge des pollutions. Cette discipline, très prometteuse, diffuse progressivement dans le monde anglo-saxon mais reste mal connue et très peu pratiquée en France et en Europe.

Afin de palier ce manque, le présent rapport vise à fournir au lecteur un panorama complet des outils appliqués en forensie environnementale. Il traite spécifiquement des hydrocarbures pétroliers.

Une première partie traite des hydrocarbures : origines, propriétés physico-chimiques, spécificités, compréhension du comportement de chaque composant du mélange pétrolier, impacts sanitaires... Toutes les notions sont décrites pour appréhender au mieux la problématique liée aux hydrocarbures et les bases sur lesquelles vont reposer la démarche d'identification et de distinction entre deux sources d'hydrocarbures.

La deuxième partie présente les objectifs visés par la forensie environnementale. On présente alors les questions usuelles auxquelles doivent répondre les experts en forensie : qui peut faire appel à la forensie ? Quand peut-on y faire appel ? Sur quoi se base la forensie environnementale appliquée aux hydrocarbures ?

La troisième partie s'intéresse aux méthodes d'analyses spécifiques aux hydrocarbures. Les différentes analyses chimiques (*i.e.* chromatographiques, isotopiques..) possèdent chacune leurs avantages, leurs limites et leurs intérêts en forensie environnementale.

La quatrième partie émet des recommandations en vue d'une interprétation des résultats pour répondre aux questionnements en matière d'identification de la source et de sa datation.

Par la suite, la cinquième partie du rapport propose une méthodologie graduée de forensie environnementale appliquée aux hydrocarbures pétroliers.

Enfin, la sixième partie propose des cas d'études concrets de l'application de la forensie environnementale pour répondre aux problématiques d'identification ou de datation de déversements d'hydrocarbures.

2. Généralités sur les hydrocarbures

Selon la norme AFNOR X 31410, les hydrocarbures et huiles minérales comprennent de nombreux produits pétroliers (du pétrole brut jusqu'aux produits pétroliers raffinés incluant le kérosène, les essences, les lubrifiants et les huiles moteurs).

Le pétrole brut est issu d'une grande variété de matières organiques issues d'organismes vivants transformées biogéochimiquement sur de très longues périodes et sous différentes conditions géologiques et thermiques. Ainsi, le pétrole brut est principalement composé de carbone et d'hydrogène (hydrocarbures), mais également de petites quantités de composés hétéroatomiques incluant du soufre, de l'oxygène, de l'azote et des éléments métalliques en traces (Ni, V...). Les produits pétroliers raffinés sont des fractions dérivées du pétrole par distillation. Les produits raffinés finis (essences, gasoils) présentent le plus souvent une empreinte chimique unique caractéristique du pétrole brut d'origine et des processus de raffinage (Bocard, 2006).

Les facteurs contrôlant l'empreinte chimique des hydrocarbures pétroliers sont (Wang et Stout, 2007) :

- mécanismes primaires (géologie) - pétrole brut : type de matière organique dans la roche, maturation thermique dans la roche, effets liés à la migration d'éléments, altération au sein du réservoir ;
- mécanismes secondaires (raffinage) - produits pétroliers issus du raffinage du pétrole brut : fractionnement, conversion, ajout de plomb ou d'additifs oxygénés ;
- Contrôle tertiaire (mélange et altération) - tous les hydrocarbures : évaporation, lessivage, biodégradation, photo-oxydation, mélange avec le milieu ; les hydrocarbures les plus légers étant plus affectés que les lourds.

On distingue ainsi plusieurs milliers de molécules dans les hydrocarbures raffinés pétroliers (Bocard, 2006). Les composés constituant les hydrocarbures pétroliers raffinés sont les alcanes et les alcènes (présentant tous deux des chaînes linéaires, ramifiées ou cycliques), les hydrocarbures aromatiques (mono (BTEX) et polycycliques, (HAP)) et les composés polaires hétéroatomiques contenant des atomes de N, S et O (dénommés résines dans l'industrie pétrolière pour les molécules de petite taille et asphaltènes pour les molécules de grande taille ; on citera les HAP polaires, les phénols, les alcools, les stéroïdes ...).

Ces différentes familles ont des caractéristiques différentes inhérentes à leurs compositions et leurs propriétés physiques.

2.1. COMPOSITION CHIMIQUE DES HYDROCARBURES PÉTROLIERS

Les hydrocarbures peuvent être identifiés au travers de leur composition chimique. Les hydrocarbures, au sens chimique du terme, se composent majoritairement de carbone et d'hydrogène. Les hydrocarbures les plus souvent rencontrés peuvent être regroupés selon les familles suivantes (Alimi *et al.*, 2001) :

- les composés cycliques ;
- les composés aromatiques : monocycliques (BTEX) et polycycliques (HAP) ;
- les alcanes : composés à structure linéaire ou ramifiée.

On distingue par ailleurs :

- les composés saturés (composés avec une liaison simple entre deux carbones) ;
- les composés insaturés (composés à liaison multiple -double ou triple- entre deux carbones).

2.1.1. Hydrocarbures saturés (alcanes)

Les alcanes sont la famille des molécules composées uniquement de carbone et d'hydrogène. Deux types de configurations sont possibles :

- les aliphatiques : de formules générales C_nH_{2n+2} , on retrouve dans cette catégories les alcanes linéaires et les alcanes ramifiés (ou isoalcanes). Ces composés sont appelés respectivement paraffines et isoparaffines dans l'industrie pétrolière ;
- les cycloalcanes : composés cycliques (ramifiés ou non) de formules générales C_nH_{2n} . Ces composés sont appelés naphtène ou cycloparaffine dans l'industrie pétrolière.

Les alcanes sont caractérisés par une certaine hydrophobicité et une bonne volatilité pour les alcanes de 5 à 12 carbones et une volatilité plus modérée pour les alcanes de 12 à 26 carbones (Tableau 1).

| Solubilité | Log Kow | Densité | Température d'ébullition |
|--|---------|---------|-----------------------------------|
| C_5-C_7 3-30 mg.L ⁻¹ | 3,5 - 5 | <1 | $C_5- C_{12}$ 40 et 200 °C |
| C_{12} : 0,007 mg.L ⁻¹ | | | $C_{12}- C_{26}$ 200 et 300 °C |

Tableau 1 : Grandeurs caractéristiques des alcanes (Saada et al., 2005).

Dans l'environnement, les alcanes présentent une stabilité assez élevée, surtout les alcanes ramifiés dont le carbone tertiaire ou quaternaire conduit à une récalcitrance vis-à-vis de la biodégradation. Cependant, grâce à leur faible solubilité et leur tendance à se lier à la phase solide du fait de leur hydrophobicité, les alcanes ne se trouveront qu'en faible quantité dans la phase aqueuse et seront souvent adsorbés sur la matrice solide de l'aquifère.

Par ailleurs, leur toxicité est souvent relativement faible.

2.1.2. Hydrocarbures insaturés

Cette classe de composés possède au moins deux atomes de carbones reliés par une liaison multiple (double ou triple). On distingue :

- les alcènes ou oléfines : de formules générales C_nH_{2n} ; ces composés (linéaires, cycliques ou ramifiés) comprennent une ou plusieurs liaisons doubles ;
- les alcynes ou acétylènes : de formules générales C_nH_{2n-2} ; ces composés (linéaires, cycliques ou ramifiés) comprennent une ou plusieurs liaisons triples.

2.1.3. Composés aromatiques monocycliques : BTEX

Les BTEX sont des hydrocarbures mono-aromatiques (c'est-à-dire, contenant un cycle benzénique C_6 qui peut être substitué par un ou plusieurs groupements aliphatiques). Le terme BTEX correspond aux quatre composés suivants : le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes. De par leur toxicité importante et leur solubilité relativement

élevée, l'étude de leur comportement est prépondérante et nécessaire avant la mise en place de toute technique de réhabilitation afin de s'assurer qu'ils ne peuvent pas atteindre des récepteurs potentiels. Le tableau suivant résume les principales caractéristiques des BTEX.

| Grandeurs | Benzène | Toluène | Ethylbenzène | Xylènes |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|--|
| Solubilité (g/L) à 20 °C | 1,83 | 0,52 | 0,15 | Ortho : 0,18 (à 25 °C) Méta : 0,15 (à 25 °C) Para : 0,18 (à 25 °C) |
| Densité à 20 °C | 0,88 | 0,88 | 0,87 | Ortho : 0,88 Méta : 0,86 Para : 0,86 |
| Viscosité à 20 °C (Pa.s) | $0,65 \cdot 10^{-3}$ | $0,59 \cdot 10^{-3}$ | $0,68 \cdot 10^{-3}$ | Ortho : $0,81 \cdot 10^{-3}$ Méta : $0,62 \cdot 10^{-3}$ Para : $0,65 \cdot 10^{-3}$ |
| Pression de vapeur à 20 °C (Pa) | 10032 | 2922 | 944 | Ortho : 663 Méta : 790 Para : 863 |
| Constante de Henry à 25 °C ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) | 558 | 673 | 820 | Ortho : 523 Méta : 758 Para : 758 |
| Densité de vapeur | 2,7 | 3,2 | 3,7 | - |
| Log Kow à 20 °C | 2,13 | 2,69 | 3,15 | Ortho : 3,01 Méta : 3,21 Para : 3,15 |

Tableau 2 : Grandeurs caractéristiques des BTEX (INERIS, 2005).

Les BTEX présentent une densité de 0,86 à 0,9 et s'accumuleront donc à la surface de la nappe, avant d'être partiellement solubilisés. Ils sont volatils mais leur densité de vapeur est plus importante que celle de l'air (à l'exception des méta et para-xylènes). Par conséquent, leurs vapeurs resteront au niveau de la surface piézométrique, et seront donc sensibles à la variation du niveau de la nappe, qui pourra entraîner une re-solubilisation de ces vapeurs.

Les BTEX sont moyennement adsorbés par la phase organique du sol. Le benzène est le plus hydrophile des BTEX, avec une valeur de log Kow proche de 2.

a) Benzène

De par sa pression de vapeur et sa solubilité élevées, le benzène se volatilise à partir de la surface du sol, et est entraîné vers les eaux souterraines par lixiviation. Le benzène peut être considéré comme facilement dégradable en conditions aérobies. Il peut toutefois présenter une récalcitrance plus importante que les autres BTEX en conditions anaérobies. Sa demi-vie est de l'ordre de 10 à 720 jours (Sinke *et al.*, 1999).

b) Toluène

Le toluène est moyennement mobile dans les sols et présente une faible solubilité dans l'eau, comparativement au benzène. Le toluène se volatilise rapidement à partir du sol ou de l'eau. Le toluène s'est avéré être facilement biodégradable en conditions aérobies au cours de certains essais standards. Il se biodégrade aussi notablement en conditions anaérobies. Sa demi-vie est estimée entre 7 et 28 jours (Sinke *et al.*, 1999).

c) Ethylbenzène

Dans l'eau, l'éthylbenzène possède les caractéristiques physico-chimiques requises pour s'adsorber sur la phase particulaire. Sa mobilité dans les sols est modérée, et compte tenu de sa constante de Henry, sa volatilisation dans les sols humides est un processus qui participe significativement à sa dissipation. L'éthylbenzène est relativement biodégradable. Sa demi-vie varie de 6 jours à 220 jours (Sinke *et al.*, 1999).

d) Xylènes

Les xylènes présents à la surface des sols seront en grande partie volatilisés. Dans des sols plus profonds, les xylènes auront tendance à être lessivés. Le m-xylène et le p-xylène sont facilement biodégradés ; l'o-xylène est un peu plus récalcitrant. La demi-vie des xylènes est de l'ordre de 14 jours à 360 jours (Sinke *et al.*, 1999).

2.1.4. Composés aromatiques polycycliques : HAP

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des molécules organiques comportant plusieurs noyaux benzéniques. Seize HAP ont été retenus comme polluants prioritaires et sont présentés dans le Tableau 3.

Les propriétés physico-chimiques des HAP (Tableau 3) sont conditionnées par le nombre de noyaux benzéniques. Leurs principales caractéristiques sont :

- une faible solubilité à l'eau ;
- une forte hydrophobicité ;
- une volatilité moyenne, voire faible ;
- leur persistance dans les sols ;
- une forte toxicité pour l'Homme et les organismes vivant en général.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont fortement liés à la matière organique. Ainsi, peu de HAP sont présents en phase aqueuse. Certains peuvent ainsi se stabiliser dans les sols et sédiments pour persister pendant de nombreuses années.

| Nombre de Cycles | HAP (US EPA) | Masse molaire (g/mol) | Température d'ébullition (°C) | Solubilité dans l'eau (25°C, mg/l) | Constante de Henry (Pa m ³ /mol) |
|------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------------|------------------------------------|---|
| 2 | Naphtalène | 128,19 | 218 | 31,0 | 43,08 |
| 3 | Acénaphthylène | 152,2 | 270 | 16,1 | 8,39 |
| | Acénaphthène | 154,21 | 277,5 | 3,8 | 12,16 |
| | Fluorène | 166,2 | 295 | 1,9 | 7,9 |
| | Anthracène | 178,2 | 340 | 0,045 | 3,96 |
| | Phénanthrène | 178,2 | 339 | 1,1 | 3,24 |
| 4 | Fluoranthène | 202,3 | 375 | 0,26 | 1,03 |
| | Pyrène | 202,3 | 360 | 0,132 | 0,92 |
| | Benzo(a)anthracène | 228,3 | 435 | 0,011 | 0,58 |
| | Chrysène | 228,3 | 448 | 0,0015 | 0,45 |
| 5 | Benzo(a)pyrène | 252,3 | 496 | 0,0038 | 0,0046 |
| | Benzo(b)fluoranthène | 252,32 | 481 | 0,0015 | 1,2159 |
| | Dibenzo(ah)anthracène | 278,4 | 524 | 0,0005 | 0,0076 |
| | Benzo(k)fluoranthène | 252,32 | 481 | 0,0008 | 0,0016 |
| 6 | Benzo(ghi)perylène | 268,36 | 525 | 0,0003 | 0,075 |
| | Indeno(1,2,3-cd)pyrène | 276,3 | 536 | 0,062 | 0,05 10 ⁻⁶ |

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP de la liste de l'EPA (Saada *et al.*, 2005).

Fond de pollution aux hydrocarbures : les HAP d'origine non pétrolière

Aux sources pétrochimiques d'hydrocarbures, s'ajoutent d'autres sources à caractères anthropiques ou naturels :

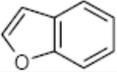
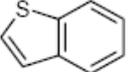
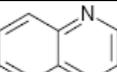
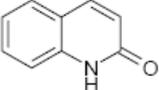
- l'industrie du charbon : les principaux polluants rencontrés au droit de ce type d'activité sont les goudrons (HAP) ;
- les sources biogéniques de HAP : ces hydrocarbures sont générés par des processus biologiques ;
- les sources pyrogéniques de HAP : ces hydrocarbures sont générés par la combustion de matière organique (dont les incendies de forêt) ;
- d'autres industries : lixiviation des bitumes, utilisation de la créosote pour traiter le bois... ;
- ces sources additionnelles d'hydrocarbures introduisent différentes combinaisons de HAP dans l'environnement et constituent un bruit de fond qu'il faudrait distinguer de la contamination relative aux hydrocarbures pétroliers et que les investigations entreprises dans le cadre de la forensie doivent considérer.

2.1.5. Composés polaires

Cette fraction correspond à des molécules hétérocycliques, telles que :

- des composés oxygénés : phénols, acides carboxyliques, alcools, aldéhydes,...
- des composés soufrés : mercaptans, sulfures, disulfures,...
- des composés azotés : pyridines, quinoléines,...

On mentionnera ici aussi les composés hétéro-aromatiques (CHA) qui comprennent les HAP dont un atome de carbone est remplacé par un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre (ces composés sont alors dénommés les Composés Aromatiques Polycycliques- CAP). Ces CAP sont sensiblement plus polaires que leurs homologues sans hétéroatome. Ce caractère plus hydrophile entraîne une plus forte solubilisation de ces composés dans les eaux (Licht *et al.*, 1996). La plus grande mobilité et la plus forte persistance des CAP entraînent la formation de panaches de contamination importants (Pereira *et al.* 1987 ; Johansen *et al.*, 1997, Zamfirescu et Grathwohl, 2001). Le Tableau 4 présente les propriétés physico-chimiques des CAP couramment rencontrés.

| Nombre de Cycles | CHA | Structure | Solubilité dans l'eau (mg/l) |
|------------------|----------------|---|------------------------------|
| 2 | Benzofurane |  | 224 |
| | Benzothiophène |  | 3,12 |
| | Quinoléine |  | 6,1 |
| | Quinolinone |  | 1,05 |

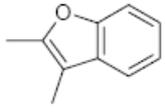
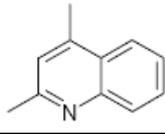
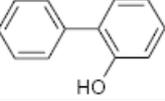
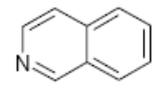
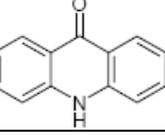
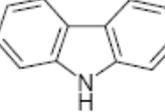
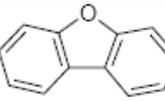
| | | | |
|---|---------------------|---|-----|
| | Dimethylbenzofurane |  | 62 |
| | Diméthylquinoléine |  | 1,8 |
| | Hydroxybiphényle |  | 700 |
| | Isoquinoléine |  | 3,6 |
| 3 | Acridinone |  | 1,4 |
| | Carbazole |  | 1,8 |
| | Dibenzofurane |  | 3,1 |

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques des CHA (Borke et Husers, 2008).

2.1.6. Caractéristiques générales des hydrocarbures

Les différentes classes d'hydrocarbures se comportent différemment dans l'environnement. Certaines tendances générales peuvent toutefois être établies en fonction du nombre d'atomes de carbone, du nombre de cycles...

a) Conséquences d'une augmentation du nombre de carbones

De façon générale, plus le nombre d'atomes de carbone de la molécule est important, plus la solubilité, la volatilité et la biodégradabilité sont faibles ; au contraire, l'adsorption sur la fraction solide sera importante pour une molécule présentant un grand nombre d'atomes de carbone.

b) Conséquences d'une ramification/cyclisation

À nombre d'atomes de carbone égal, un hydrocarbure présentant des ramifications ou cyclisations sera moins biodégradable qu'un hydrocarbure linéaire.

À nombre d'atomes de carbone égal, un hydrocarbure linéaire aura une solubilité plus faible qu'un hydrocarbure aromatique, et une biodégradabilité plus élevée. On pourra noter aussi une hydrophobicité légèrement plus élevée dans le cas d'un hydrocarbure aliphatique.

Le nombre de cycles aromatiques aura une incidence sur la solubilité, l'hydrophobicité et la biodégradabilité. Pour un nombre de cycles supérieur à trois, le composé devient très

hydrophobe et peu soluble. De plus, pour un nombre de cycles inférieur à deux, le phénomène de biodégradation sera significatif.

c) **Propriétés physico-chimiques et toxicologiques des hydrocarbures**

La pollution du sol et de l'eau souterraine par des hydrocarbures peut venir des activités de production de pétrole, du raffinage, et du stockage et distribution des produits pétroliers ou alors d'accidents. Dans le cadre de l'identification d'une source de pollution ainsi que de sa datation, il est nécessaire de connaître avec précision les caractéristiques des produits recherchés. L'annexe 1 présente les résultats tirés d'une étude du TPH-CWGS. Ce travail a répertorié les propriétés physico-chimiques et la toxicité des TPH (Total Petroleum Hydrocarbons) par fractions spécifiques (aromatiques et aliphatiques) et par familles. Les constantes présentées, classées par fraction et par famille chimique d'hydrocarbures, concernent le comportement du polluant dans la matrice environnementale à étudier (volatilité, solubilité, toxicité...). Ces données peuvent aussi être utilisées afin de réaliser une analyse des risques et une analyse environnementale. Elles sont également utiles pour dimensionner des travaux de dépollution.

Il faut cependant considérer que les données de toxicité concernent les molécules parentes. Peu d'études sont faites pour déterminer la toxicité des produits de dégradation ainsi que la toxicité d'un mélange.

2.2. FAMILLES D'HYDROCARBURES PÉTROLIERS

2.2.1. Pétrole brut

Le pétrole brut est un mélange extrêmement complexe comprenant plusieurs milliers de molécules différentes. Le pétrole brut se compose principalement de trois types d'hydrocarbures (Colin *et al.*, 1999 ; Darmendrail, 2000) : les paraffiniques (alcanes), les naphténiques (ou cycloalcanes) et les aromatiques. Mis à part les composés acétyléniques, tous les types d'hydrocarbures sont présents dans le pétrole brut. En raison de leur instabilité, on ne rencontre pas de composés aliphatiques insaturés (oléfiniques, dioléfiniques) dans le pétrole brut. Ceux-ci ne sont produits qu'au cours du raffinage.

Dans les pétroles bruts, certains atomes de carbone et d'hydrogène sont liés à des hétéro-éléments comme le soufre, l'azote, l'oxygène. Le soufre est l'hétéro-élément le plus répandu dans les pétroles bruts. Sa teneur peut varier de 0,1 % à plus de 8 % (en masse) selon le gisement. Les pétroles bruts peuvent contenir également de faibles quantités d'azote (entre 0,1 et 0,5 %) et d'oxygène (entre 0,2 et 2 %) (Bocard, 2006).

Ces éléments sont engagés dans des structures chimiques complexes (phénols, acides carboxyliques, furannes et benzofurannes, amines, amides, carbazoles, pyridines...), concentrées dans les fractions lourdes comme les résines, les asphaltènes et les maltènes (Darmendrail, 2000). Dans les fractions les plus lourdes du pétrole, le classement des constituants s'effectue ainsi, non plus en termes de structures exactes, mais selon des définitions purement opératoires. Ainsi, on distingue (cf. figure 1) :

- les **asphaltènes** (fractions du pétrole brut précipitant en présence d'un solvant paraffinique, i.e. heptane ou pentane). Les asphaltènes sont constitués de cycles polyaromatiques condensés, reliés par des chaînes saturées et dont l'organisation structurale est semblable à celle des feuillets de graphite. Ils se présentent sous forme de solides noirs, brillants, de masse moléculaire généralement comprise entre 1 et 100 kg/mol ;

- les **maltènes** (fraction du pétrole brut soluble dans le n-heptane). Les produits dilués avec les solvants les plus polaires sont appelés résines. Ce sont généralement des molécules à caractère aromatique très marqué dont la masse moléculaire peut varier de 0,5 à 1 kg/mol.

C'est également dans la fraction lourde du pétrole brut que se trouvent les composés organométalliques renfermant surtout du nickel et du vanadium à des teneurs de l'ordre de quelques dizaines de ppm.

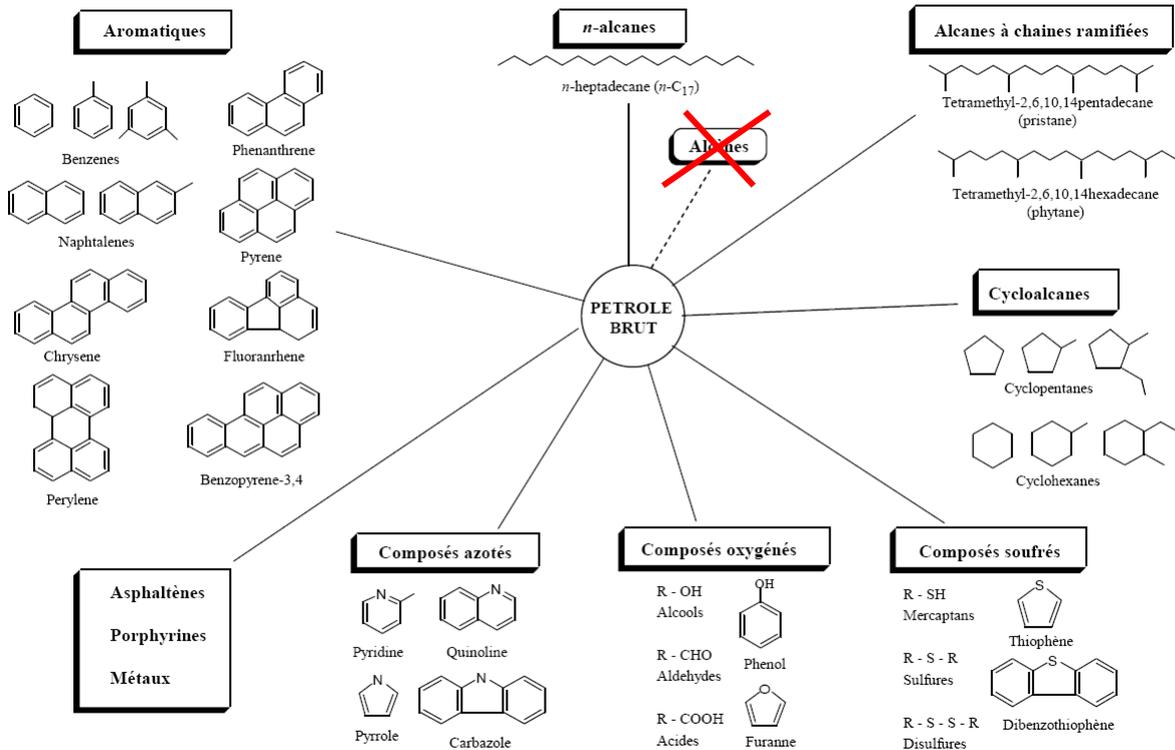


Figure 1 : Composition d'un pétrole brut (Soltani, 2004).

L'ensemble des pétroles bruts présentent une grande variabilité dans leur composition. Ces constituants se partagent donc en quatre familles : les paraffines (hydrocarbures saturés), les aromatiques, les résines et les asphaltènes (Figure 2). Tissot et Welte (1984) ont répertorié et classé 636 pétroles bruts.

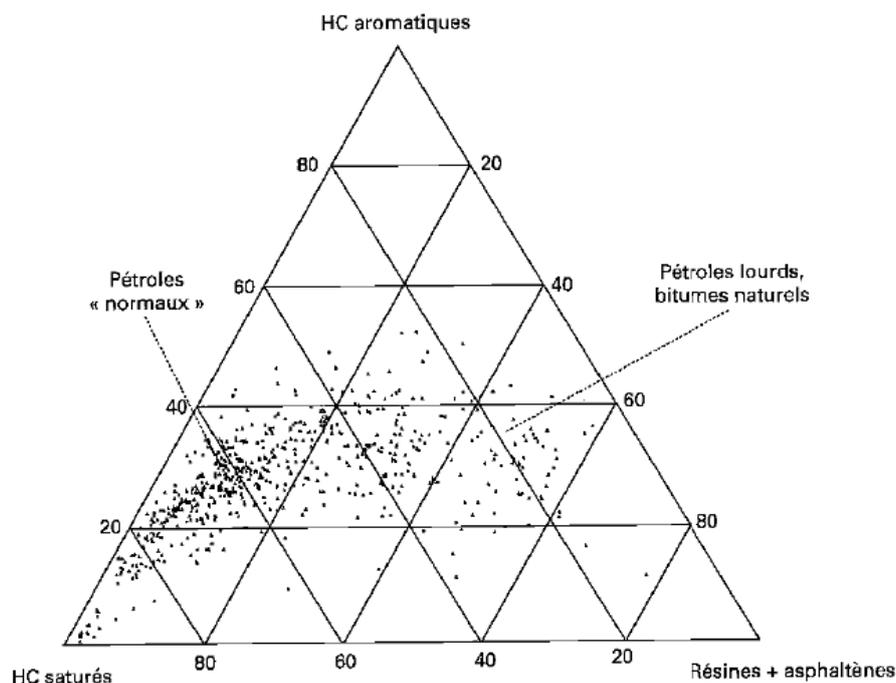


Figure 2 : Composition de 636 pétroles bruts en hydrocarbures saturés, aromatiques, résines et asphaltènes (%poids dans la fraction de distillation 210 °C) (Tissot et Welte, 1980).

Du fait de leur grande disparité dans leur composition, les caractéristiques physico-chimiques des pétroles bruts peuvent être extrêmement différentes selon la zone de production et peuvent même varier d'un gisement à l'autre (Guibet, 1997a). Le Tableau 5 présente les principales caractéristiques de quelques pétroles bruts d'origines diverses.

| Caractéristiques | Nom du pétrole brut | | | | |
|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------|-------------------|-----------------|---------------|
| | Arabian Light (Arabie Saoudite) | Salaniya (Arabie Saoudite) | Zakum (Abu Dhabi) | Koweit (Koweit) | Kirkuk (Irak) |
| Densité d_4^{15} | 0,858 | 0,888 | 0,822 | 0,869 | 0,849 |
| Viscosité (mm ² /s) | 10 (à 21 °C) | 37 (à 21 °C) | 4,3 (à 20 °C) | 10 (à 38 °C) | 13 (à 10 °C) |
| Point d'écoulement (°C) | -35 | -29 | -21 | -15 | -22 |
| Teneur en Soufre (%) | 1,79 | 2,85 | 1,05 | 2,52 | 1,97 |
| Rendement (% vol) : | | | | | |
| Gaz et essences | 20 | 18 | 28 | 20 | 23 |
| Kérosène et gazole | 35 | 27 | 37 | 33 | 32 |
| Résidu atmosphérique | 45 | 55 | 35 | 47 | 45 |

Tableau 5 : Caractéristiques de différents pétroles bruts (Guibet, 1997a).

La qualité du pétrole brut est appréciée à partir de la connaissance de sa viscosité et de ces composants majoritaires. Leur densité s'échelonne généralement entre 0,8 et 1,0 bien que certains produits extrêmes puissent se situer en dehors de cet intervalle. La densité d'un pétrole brut reflète globalement la répartition relative de ses différents constituants : gaz, essences, fractions moyennes et lourdes. On définit ainsi :

- les bruts légers, avec une densité de l'ordre de 0,800-0,836, de type « mer du Nord », « saharien » ou « libyen » par exemple, qui conduisent, dès le stade de la distillation, à des rendements élevés en essences et coupes moyennes ;
- les bruts intermédiaires, avec une densité souvent comprise entre 0,825 et 0,875, provenant généralement du Moyen-Orient (Arabian Light) ;
- les bruts lourds, de densité supérieure à 0,890 (Canada, Venezuela, Iran), qui, par distillation directe, peuvent fournir jusqu'à 80 % de fuels.

Cette classification du pétrole brut est réalisée à partir de l'échelle API qui traduit la viscosité et donc la longueur des chaînes carbonées des composés le constituant. La densité des pétroles bruts constitue une caractéristique très importante car elle peut être utilisée dans l'identification d'une source de pollution aux hydrocarbures lourds. Elle s'exprime couramment en degrés (°) API reliés à la densité à 60°F par la formule :

$$^{\circ}\text{API} = 141,5/d - 131,5 \text{ (Bocard, 2006)}$$

Où d est la densité à 15,6 °C

Une autre caractéristique qui intervient dans la classification du pétrole est la teneur en soufre. Les pétroles à faible teneur en soufre sont qualifiés de doux (« sweet ») ou à l'inverse, de soufrés (« sour »).

La viscosité à 20 °C peut varier dans de très larges proportions, par exemple entre 5 mm²/s pour un brut algérien (Zarzaitine) et 5500 mm²/s pour un brut Vénézuélien (Bachaquero).

Le point d'écoulement est également une caractéristique importante, car il renseigne sur la « pompabilité » du pétrole brut. Le domaine de variation est très large et s'étend de -60 °C à + 30 °C.

La pression de vapeur du pétrole brut est liée à sa teneur en hydrocarbures légers.

2.2.2. Produits pétroliers commerciaux

La production de produits pétroliers s'effectue par le biais de différentes étapes de séparation et transformation du pétrole brut. On parle alors de raffinage du pétrole (Figure 3). Le pétrole est distillé pour séparer les différentes coupes en fonction de la température d'ébullition de chacune. Les trois principales « coupes » pétrolières sont les légers (les composés gazeux et les essences dont la température d'ébullition se situe entre 40 et 210 °C), les moyens (kérosène, diesel et fuel domestique dont la température d'ébullition se situe entre 170 et 360 °C) et les lourds (fuel lourd ou résidus).

Certains produits finis comme les essences ne portent que très peu l'empreinte des pétroles bruts dont ils sont issus, tant les transformations ont été nombreuses et complexes pour les produire. À l'inverse, les coupes pétrolières moyennes et lourdes (gazole, fuel domestique, fuel lourd) dépendent, pour certaines caractéristiques (teneur en aromatique par exemple), de la nature du brut utilisé pour les obtenir. Ces différentes coupes pétrolières contiennent les trois principaux types d'hydrocarbures présents dans les pétroles bruts (hydrocarbures paraffiniques, naphéniques et aromatiques). Elles contiennent également d'autres types d'hydrocarbures formés au cours du raffinage. Les différentes coupes pétrolières obtenues se distinguent par leur composition et leurs propriétés (viscosité, volatilité, biodégradabilité...).

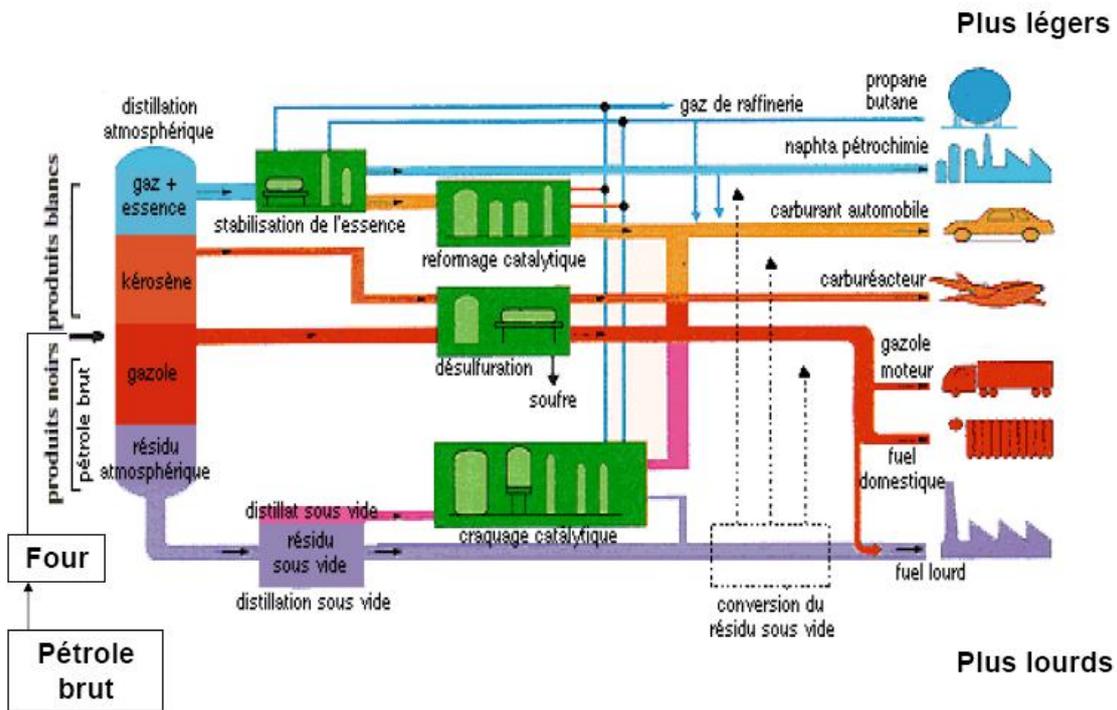


Figure 3 : Principe d'une raffinerie (SGS, 2006).

a) Gaz de Pétrole Liquéfié (GPL)

Le gaz de pétrole liquéfié (GPL) est utilisé comme combustible dans les cuisines domestiques, la production d'eau chaude ou de chauffage, et dans une moindre mesure comme carburant pour les véhicules.

Le GPL est produit à partir du pétrole brut ou par purification du gaz naturel. Les deux principaux hydrocarbures qui composent le GPL sont le butane C_4H_{10} et le propane C_3H_8 (Guibet, 1997b). La réglementation actuelle impose un volume de propane compris entre 19 et 50 %.

Le GPL est un gaz incolore et inodore. C'est un composé extrêmement inflammable et volatil et plus lourd que l'air. Pour déceler d'éventuelles fuites, un additif est ajouté au mélange de gaz pour permettre une détection olfactive (Mercaptan, additif à base de soufre). Le GPL est stocké sous forme liquide.

Les propriétés physiques et chimiques du GPL sont répertoriées dans le tableau suivant.

| | Masse volumique | Température d'ébullition | Limites d'explosivité dans l'air | Température d'auto-inflammation |
|---------|---|--------------------------|---|---------------------------------|
| Butane | À l'état liquide : 0,59 kg/dm ³ | 0 °C | inférieure : 1,8 %vol supérieure : 9 %vol | 525 °C |
| | À l'état gazeux : 2,44 kg/m ³ | | | |
| Propane | À l'état liquide : 0,56 kg/dm ³ | -44 °C | inférieure : 2,2 %vol supérieure : 10 %vol | 535 °C |
| | À l'état gazeux : 1,87 kg/m ³ | | | |

Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures composants le GPL.

b) Essence

L'essence utilisée comme carburant dans les moteurs thermiques ou moteur à explosion à allumage commandé est un mélange d'hydrocarbures auxquels sont parfois ajoutés d'autres produits combustibles ou adjuvants (Guibet, 1997a ; SGS, 2006 ; Colombano, 2009). Les essences contiennent généralement environ 230 hydrocarbures différents qui comprennent entre 4 et 10 atomes de carbone. Les essences sont composées de 5 classes principales d'hydrocarbures : les n-alcanes, les isoalcanes, les cycloalcanes, les alcènes et les aromatiques. Les aromatiques sont majoritairement présents. La Figure 4 montre la composition d'une essence européenne.

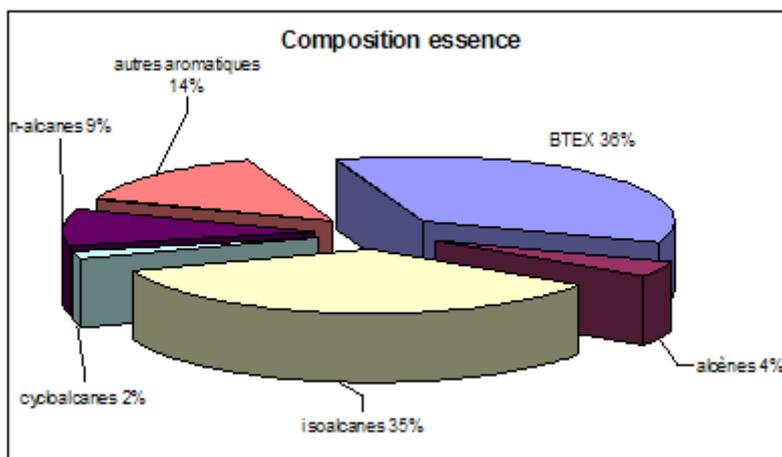


Figure 4 : Exemple de composition d'une essence européenne (Marchal et al., 2003).

L'essence contient aussi des composés oxygénés (des éthers ou des alcools) en proportion significative. Ces composés permettent d'améliorer certaines caractéristiques des essences comme l'augmentation de l'indice d'octane. Des réglementations nationales limitent toutefois les teneurs de ces composés dans les essences. À titre d'exemple, les réglementations françaises autorisent une teneur de 85 % d'éthanol dans l'essence.

L'essence se présente sous une couleur jaune très pâle voire transparente. Elle est par ailleurs fortement odorante, facilement inflammable et très volatile.

Les propriétés physiques et chimiques des essences sont répertoriées dans le tableau suivant (Tableau 7).

| Température de fusion | Température de vaporisation | Solubilité dans l'eau | Masse volumique à 15 °C | Température d'auto-inflammation | Limites d'explosivité dans l'air | Pression de vapeur saturante |
|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|--------------------------------|---------------------------------|--|------------------------------|
| < -60 °C | 25 à 220 °C | De 100 à 250 mg/l | de 680 à 790 kg/m ³ | 450 °C | inférieure : 1,4 %vol supérieure : 7,6 %vol | de 350 à 900 hPa |

Tableau 7 : Propriétés physico-chimiques des essences.

Déversée dans l'eau, l'essence forme une phase flottante en surface (produit pur). Une partie des composés est amenée à se solubiliser. L'évaporation d'une nappe d'essence peut être rapide.

c) Kérosène

Le kérosène est plus lourd que l'essence. Par le passé, ce produit servait à l'éclairage et au chauffage, ce qui est encore le cas dans plusieurs pays en voie de développement. Aujourd'hui, le kérosène est avant tout utilisé en tant que carburant dans l'aviation.

Le kérosène est obtenu à partir de la distillation fractionnée du pétrole entre 150 °C et 275 °C, résultant en un mélange d'hydrocarbures de 12 à 15 atomes de carbone. Le kérosène est un liquide blanc ou légèrement jaune qui présente une légère odeur de pétrole. Les propriétés physiques et chimiques des kérosènes sont répertoriées dans le Tableau 8.

| Température de fusion | Température d'ébullition | Solubilité dans l'eau | Masse volumique à 15°C | Pression de vapeur saturante |
|-----------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------------|------------------------------|
| -50 °C | 125 – 300 °C | Insoluble | 779 – 820 kg/m ³ | 5.25 à 10.5 mm Hg à 20 °C |

Tableau 8 : Propriétés physico-chimiques des kérosènes.

d) Diesel

Le diesel, ou gazole, est très largement utilisé comme carburant automobile dans les moteurs à allumage par compression.

Le gazole est un liquide incolore ou légèrement jaune qui présente une odeur de pétrole.

Les gazoles contiennent 2 000 à 4 000 hydrocarbures différents, dont le nombre d'atomes de carbone varie entre 11 et 25. Les gazoles sont donc plus lourds que les essences et sont composés de produits moins volatils. Ils ne contiennent pas d'alcènes et sont majoritairement constitués de n-alcanes et cycloalcanes. La Figure 5 montre la composition d'un gazole européen.

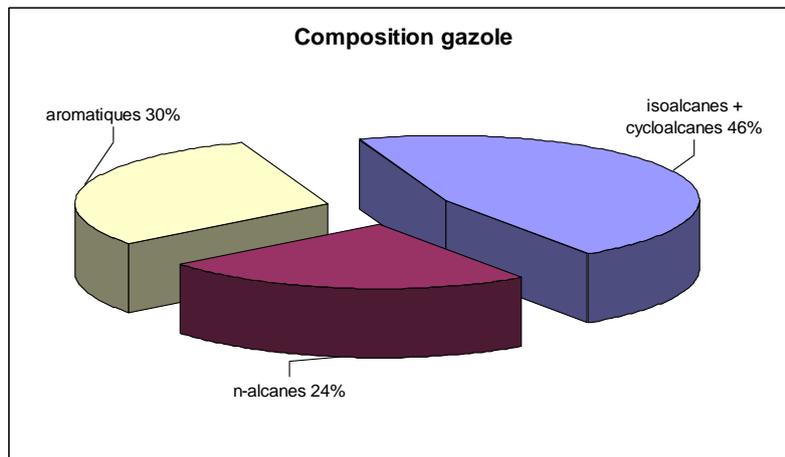


Figure 5 : Exemple de composition d'un gazole européen (Marchal et al., 2003).

Contrairement aux moteurs à essence, le carburant diesel doit s'enflammer facilement pour que le moteur fonctionne de manière optimale. Cette aptitude à l'allumage est définie par l'indice de cétane. Par l'adjonction de divers additifs, on va augmenter cet indice et optimiser les caractéristiques de qualité de ce carburant.

Les propriétés physiques et chimiques des gazoles sont répertoriées dans le Tableau 9.

| Température d'ébullition | Solubilité dans l'eau | Masse volumique à 15 °C | Limites d'explosivité dans l'air | Pression de vapeur saturante |
|--------------------------|-----------------------|-------------------------------------|--|------------------------------|
| 170 – 390 °C | Très peu soluble | 0,82-0,89 g/cm ³ à 15 °C | inférieure : 1 %vol supérieure : 6 %vol | 1 hPa à 20 °C |

Tableau 9 : Propriétés physico-chimiques des gazoles.

e) Fioul domestique

Le fioul est utilisé notamment dans les chaudières comme combustible pour le chauffage.

Le fioul domestique est issu du raffinage du pétrole (fractions de C₂₀ à C₄₀, température d'ébullition entre 300 °C et 400 °C). Il possède les mêmes caractéristiques que le gazole. Un colorant rose est ajouté au fioul domestique pour le différencier du carburant diesel.

Les propriétés physiques et chimiques des fiouls domestiques sont répertoriées dans le Tableau 10.

| Température d'ébullition | Solubilité dans l'eau | Masse volumique à 15°C | Limites d'explosivité dans l'air | Pression de vapeur saturante |
|--------------------------|-----------------------|---------------------------------|--|------------------------------|
| 170-350 °C | Très peu soluble | 0,830 à 0,880 kg/m ³ | inférieure : 0,5 %vol supérieure : 5 %vol | 1 hPa à 20 °C |

Tableau 10 : Propriétés physico-chimiques des fiouls domestiques.

f) Bitume

Le bitume est utilisé notamment pour le façonnage des routes. Mélangé avec des éléments minéraux fins (comme le sable), le bitume peut aussi être utilisé comme produit d'étanchéité dans le bâtiment ou le génie civil.

Les bitumes sont des mélanges d'hydrocarbures à poids moléculaire élevé fabriqués à partir d'un résidu très visqueux de la distillation.

g) Lubrifiants

Les lubrifiants sont utilisés pour réduire les frottements et ainsi limiter l'usure des pièces des moteurs et machines.

Les lubrifiants sont élaborés à partir d'huiles produites dans des raffineries. Ces huiles sont ensuite retraitées puis des additifs sont ajoutés afin d'en améliorer les propriétés.

h) Additifs oxygénés pétroliers les plus courants

Certains produits pétroliers présentent en fraction plus ou moins importante certains additifs, qui viennent s'ajouter au cortège des hydrocarbures et peuvent, selon la nature de l'additif, entraîner des problèmes environnementaux spécifiques. C'est notamment le cas des carburants automobiles.

• Additifs de l'essence

Des additifs antidétonants sont utilisés afin d'améliorer la combustion et donc limiter les émissions de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrocarbures imbrûlés. Autrefois, le tétraéthyle de plomb était utilisé à cette fin mais de nos jours, avec l'arrivée de nouvelles normes anti-pollution, de nouveaux additifs antidétonants sont utilisés pour remplacer le plomb.

Il s'agit de composés oxygénés, notamment les alcools et les éthers, ajoutés par les raffineurs à hauteur de 15 %.

Les additifs les plus courants sont, pour les éthers le MéthylTertButylEther (MTBE), l'EthylTertButylEther (ETBE) et le tertioamyle méthyléther (TAME) et, pour les alcools l'éthanol, le méthanol, l'alcool tertio Butylique (TBA), l'alcool isopropylique et l'alcool isobutylique (Bocard, 2006 ; Merlin, 2008). Le Tableau 11 présente les caractéristiques des principaux additifs des essences.

| Composé | | Formule globale | Température d'ébullition (°C) | Solubilité dans l'eau (g/L) | K _{oc} | Pression de vapeur (kPa) | Constante de Henry (atm.m ³ /mol) |
|---------|----------------------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------|--------------------------|---|
| Ether | MTBE | C ₅ H ₁₂ O | 55 | 43-54,3 | 1,035-1,091 | 32 | 5,87.10 ⁻⁴ à 3.10 ⁻³ |
| | ETBE | C ₆ H ₁₄ O | 73 | 7,6-26 | 1,0-2,2 | 17 | - |
| | TAME | C ₆ H ₁₄ O | 71 | 5,5-20 | 1,3-2,2 | - | - |
| Alcool | Méthanol | CH ₄ O | 65 | Miscible | 0,4-0,9 | 12,7 | 4,55.10 ⁻⁶ |
| | Ethanol | C ₂ H ₆ O | 78 | Miscible | 0,2-1,2 | 5,9 | - |
| | TBA | C ₄ H ₁₀ O | 71 | Soluble | 1,57 | 4,1 | 1,04.10 ⁻⁵ à 1,47.10 ⁻⁵ |
| | Alcool isopropylique | C ₃ H ₈ O | 83 | Miscible | - | 4,4 | - |
| | Alcool isobutylique | C ₄ H ₁₀ O | 108 | 87 | - | 1,2 | - |
| | | | | | | | |

Tableau 11 : Caractéristiques des principaux additifs utilisés en Europe (Ineris, 2005 ; Stout et al., 2006).

Additifs étherés :

Il est aujourd'hui reconnu que le MTBE pose certains problèmes tant au niveau potabilité de l'eau qu'au niveau environnemental. Comme l'indiquent la faible valeur du coefficient K_{oc} et sa grande solubilité, le MTBE aura peu tendance à s'adsorber. En ajoutant à cela un caractère assez récalcitrant à la biodégradation en particulier lorsqu'il est mélangé avec d'autres hydrocarbures plus aisément dégradables, on peut considérer que le MTBE migre à une vitesse proche de celle des eaux souterraines. Notons, par ailleurs, que le MTBE peut se dégrader (assez difficilement) mais uniquement en conditions aérobies.

La pression de vapeur du MTBE est relativement élevée : il se volatiliserait facilement à partir du carburant de base. Cependant, il présente une volatilité limitée à partir de la phase aqueuse du fait de sa constante de Henry relativement faible.

En France le MTBE n'est pas utilisé mais est remplacé par l'ETBE et parfois le TAME.

L'ETBE et le TAME sont solubles dans l'eau mais dans une moindre mesure que le MTBE. Les valeurs de K_{oc} de l'ETBE et du TAME sont plus élevées que celle du MTBE, ce qui indique un potentiel plus important pour l'adsorption de ces composés sur la matière solide. Par ailleurs, bien que peu biodégradables, ils sont moins résistants que le MTBE.

Additifs hydroxyles :

Les additifs hydroxyles auront tendance à se solubiliser facilement dans les eaux souterraines car ils possèdent une bonne affinité pour la phase aqueuse du fait de leur polarité. Ces composés ne posent pas de problèmes environnementaux significatifs. Ils ne sont toxiques pour les micro-organismes qu'à de grandes concentrations (plusieurs milliers de ppm) (Powers *et al.*, 2003). Toutefois, la présence d'éthanol peut être un frein à la dégradation des autres hydrocarbures. D'une manière générale, parmi tous les additifs hydroxyles, seul le TBA présente une résistance significative à la dégradation.

• Additifs du gazole

Les moteurs diesel ont l'inconvénient de produire des suies et des oxydes d'azote lors de leur combustion entraînant des impacts sanitaires et environnementaux non négligeables. Aussi, avec le durcissement de la législation, certains additifs (i.e. composés oxygénés tels que les alcools) ont été introduits dans le carburant diesel. L'utilisation de l'éthanol dans les moteurs diesel a montré son efficacité pour la réduction des émissions de particules ; cependant, un inconvénient majeur de cette solution réside dans le fait que l'éthanol diminue la capacité d'auto-inflammation du carburant diesel.

2.2.3. Espèces caractéristiques des produits pétroliers : les biomarqueurs

a) *Présentation des biomarqueurs*

Les biomarqueurs, ou marqueurs biologiques, sont des composés très précieux en forensie environnementale. Il s'agit de molécules complexes dérivées de l'isoprène ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$). Ils sont désignés sous le nom d'isoprénoïdes ou terpénoïdes. Ces terpénoïdes contenant 1 à 8 isoprènes sont appelés héli-, mono-, sesqui-, di-, sester-, tri- et tetraterpanes. Ces terpénoïdes peuvent s'agencer dans une structure acyclique ou cyclique.

• Les terpénoïdes acycliques ou isoprénoïdes

Parmi les isoprénoïdes d'intérêt, on retrouve le phytane ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$), le pristane ($\text{C}_{19}\text{H}_{40}$), et le norpristane (C_{18}). Ces composés présentent un intérêt important dans l'identification des hydrocarbures en raison de leur relative abondance dans les produits pétroliers.

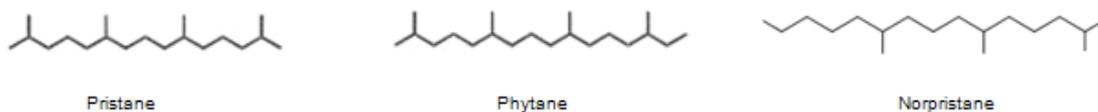


Figure 6 : Structure moléculaire de quelques isoprénoïdes.

• Les terpénoïdes cycliques

Les terpénoïdes cycliques les plus communément rencontrés dans les produits pétroliers sont les terpanes et les stéranes. Parmi les terpanes d'intérêt, on retrouve les hopanes (C_{27} à C_{35}). Les stéranes comprenant entre 27 et 29 atomes de carbone, très spécifiques, sont les plus utilisés en forensie environnementale.

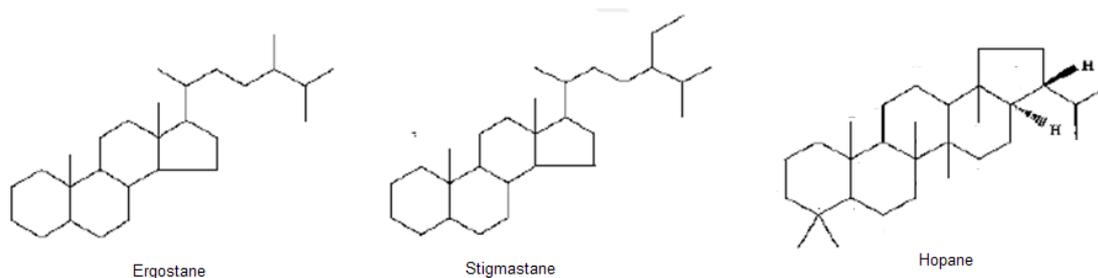


Figure 7 : Structure moléculaire de quelques terpénoïdes cycliques.

b) Biomarqueurs dans les produits pétroliers

Les biomarqueurs contenus dans les produits pétroliers sont présents parfois en faibles concentrations. Leur abondance est fonction de plusieurs paramètres tels que les procédés de raffinage du pétrole brut et la nature du pétrole brut d'origine, mais également l'âge de la pollution dans la mesure où, certains de ces biomarqueurs ne se dégradant pas ou peu, leur proportion aura tendance à augmenter avec le vieillissement.

En raison des conditions géologiques variées impliquées dans la formation des divers pétroles, les pétroles bruts montrent une empreinte chimique en biomarqueurs unique. Les produits raffinés vont eux-mêmes contenir différentes classes de biomarqueurs, ce qui va permettre de les différencier (Figure 8) :

- les pétroles bruts contiennent des terpénoïdes entre 19 et 35 atomes de carbone avec une très forte abondance en hopanes pentacycliques (C_{29} et C_{30}) et en terpanes tricycliques constitués de 23 et 24 atomes de carbones. Parfois, les conditions géologiques de formation du pétrole brut sont telles que certains biomarqueurs rares (methylhopane, $18\alpha(H)$ -oléanane...) peuvent être observés. Ces biomarqueurs rares peuvent ainsi être utilisés pour l'identification d'une contamination (Wang et Christensen, 2006) ;
- les produits légers comme l'essence et le GPL ne possèdent pas de biomarqueurs car les hydrocarbures les composants ne dépassent pas 10 atomes de carbones ;
- les produits moyennement lourds tels que le diesel et le kérosène contiennent des adamantanes, des sesquiterpanes bicycliques, les diamantanes et les diterpanes.

Les produits pétroliers lourds (fioul, lubrifiant...) contiennent les biomarqueurs les plus lourds : des diterpanes, des terpanes tri- et tétra- et pentacycliques.

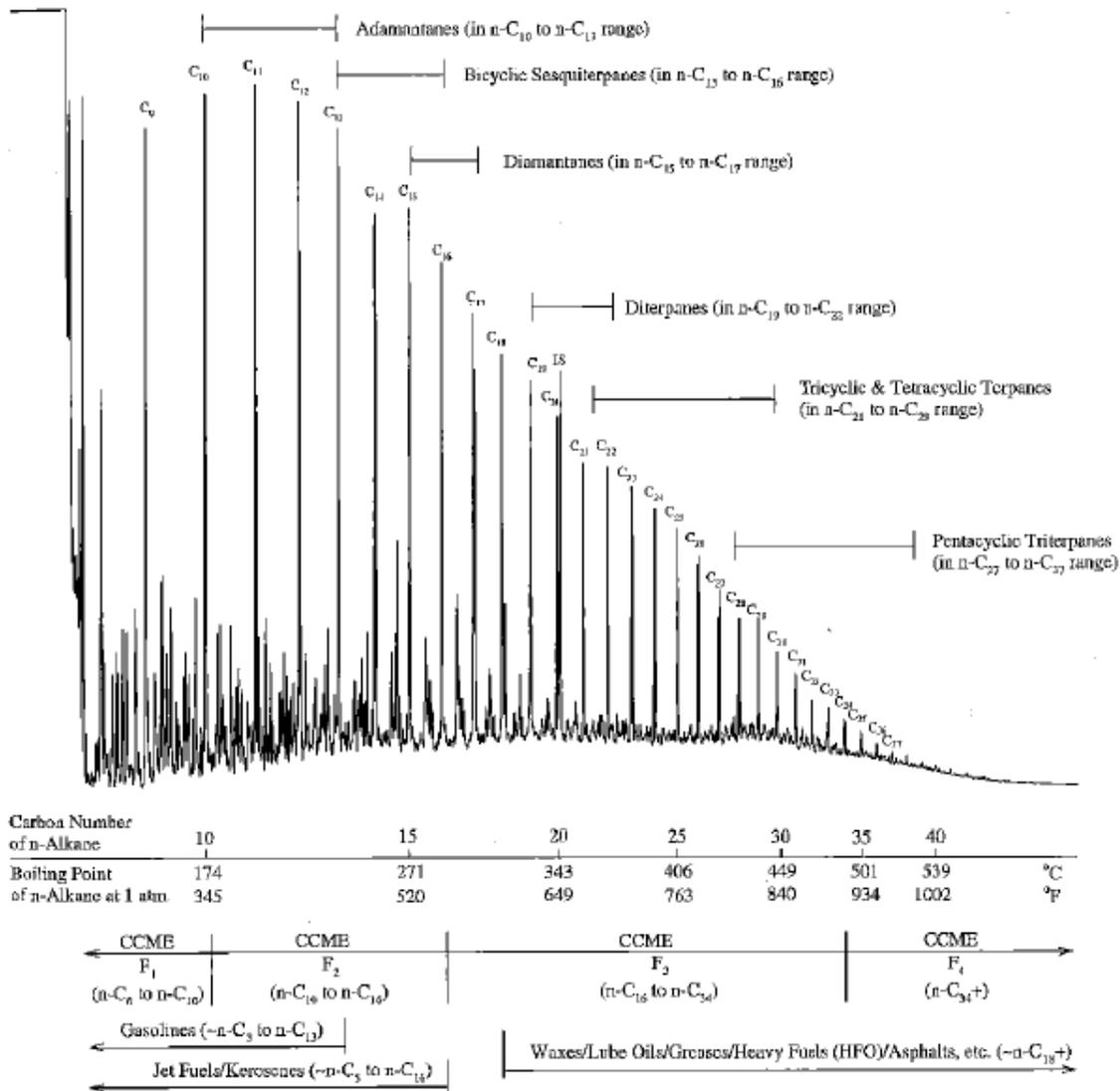


Figure 8 : Nature des biomarqueurs contenus dans les produits pétroliers, et représentation de leur répartition sur un chromatogramme théorique (Wang et Stout, 2007).

2.3. DÉGRADATION DES PRODUITS PÉTROLIERS

Les hydrocarbures pétroliers libérés dans l'environnement sont sujets à de nombreux procédés chimiques, physiques et biologiques qui vont changer leur composition (Jordan et Payne, 1980). La dégradation du pétrole dans les sols est gouvernée par :

- **l'évaporation.** Dans les premières heures qui suivent un déversement, l'évaporation est le processus de dégradation le plus significatif, en particulier pour les hydrocarbures légers. En contact avec l'air, les molécules légères du produit pétrolier déversé se volatilisent. Pour les produits légers, la perte par évaporation peut s'élever à plus de 70 % contre 5-10 %, seulement, pour les hydrocarbures lourds (Fingas, 1995) ;
- **la dissolution.** La quantité d'hydrocarbures se dissolvant dans l'eau va dépendre de la structure moléculaire, de la polarité et de la solubilité des composés. De manière générale, les hydrocarbures aromatiques sont plus solubles que les hydrocarbures aliphatiques, la solubilisation diminue avec le nombre de carbone et les hydrocarbures les plus légers sont les plus solubles. Ainsi, en contact avec l'eau, ces molécules sont éliminées par lessivage ou dissolution ;

- **la biodégradation.** La biodégradation est le principal processus qui change la composition des hydrocarbures (Prince, 1993 ; Leahy et Colwell, 1990). Celle-ci dépend de deux facteurs : (i) la présence de microorganismes aptes à la biodégradation des hydrocarbures (ii) les facteurs de croissance (présence/absence d'oxygène ou de nutriments...) qui influent sur la dynamique des microorganismes. La biodégradation des hydrocarbures est favorisée en présence d'oxygène (milieu aérobie). Toutefois, il a été prouvé que des milieux anaérobies permettent l'oxydation des hydrocarbures (Cervantes *et al.*, 2000) à la condition d'être en présence d'autres oxydants (ou accepteurs d'électrons) comme les sulfates, nitrates, fer III ou perchlorates. Les microorganismes dégradent les hydrocarbures de manière préférentielle. Ainsi, lors de la dégradation du pétrole, on voit la disparition successive (Oudijk, 2009) :
 - des n-alcanes légers,
 - des BTEX,
 - des alkylcyclohexanes et alkylbenzènes,
 - des isoprénoides, C₁-naphtalène, benzothiophène et alkylbenzothiophène, C₂-naphtalène,
 - des autres HAP ;
- **la photooxydation.** La photooxydation est un paramètre très important à considérer lors de la dégradation des hydrocarbures pétroliers (Garrett *et al.*, 1998). La photooxydation produit de nombreux composés très solubles dans l'eau.

Tous les processus d'altération vont largement affecter la composition chimique des hydrocarbures et provoquer des changements dans les propriétés physiques et chimiques des hydrocarbures déversés dans l'environnement. Le degré d'altération (légèrement, modérément ou sévèrement dégradé) et la vitesse de dégradation sont différents pour chaque déversement et sont contrôlés par des conditions diverses telles que (i) la nature du produit déversé, (ii) les conditions environnementales du site et (iii) l'activité microbiologique du site.

Le vieillissement des hydrocarbures va alors impliquer des changements dans la composition des alcanes, des composés aromatiques et des biomarqueurs (Page *et al.*, 1995 ; Wang *et al.*, 1999).

a) Changement dans la composition des alcanes

Les n-alcanes représentent les composants principaux d'un produit pétrolier. Dans l'environnement, les alcanes présentent une stabilité assez élevée face à la biodégradation, en particulier les alcanes ramifiés dont le carbone tertiaire ou quaternaire conduit à une certaine récalcitrance vis-à-vis des micro-organismes.

Néanmoins, un phénomène bien étudié au cours de la dégradation est la disparition relativement rapide des n-alcanes légers par évaporation en comparaison d'autres composés. Ainsi Lyman *et al.* (1992), sur la base des pressions de vapeur théoriques estiment qu'il faut environ 1 mois pour éliminer tout le n-butane d'une essence par volatilisation dans un sable silteux saturé en hydrocarbures à 3,6 m de profondeur. Au contraire, le n-octane sera encore détectable après 10 ans. Ainsi, l'analyse de la distribution des alcanes fournit une information sur le degré d'altération de l'hydrocarbure.

b) Changement dans la composition des hydrocarbures aromatiques volatiles

Les composés représentatifs de cette catégorie sont les BTEX. Du fait de leur solubilité plus importante, les BTEX sont plus aisément éliminés. Le benzène est le premier composé

parmi ceux-ci à être éliminé de la phase pure en raison de sa solubilité importante. Suivent ensuite le toluène, l'éthylbenzène et le xylène (Alimi *et al.*, 2001).

Néanmoins, dans des conditions anaérobies, le benzène est plus récalcitrant à la biodégradation que les TEX. Dans ces cas précis, la biodégradation du benzène est possible après que les hydrocarbures préférentiellement dégradés (les TEX) ont disparu (Bocard, 2006).

Lorsque les produits pétroliers atteignent un certain degré de dégradation (autour de 20-25 % en masse), les BTEX et les benzènes propylés sont complètement éliminés. Les BTEX encore présents dans le panache fournissent alors des informations utiles sur la dégradation du produit déversé.

c) Changement dans la composition des HAP et CAP

Les HAP possédant moins de trois cycles sont aisément biodégradés (Alimi *et al.*, 2001 ; Bocard, 2006). Les HAP à quatre cycles sont partiellement biodégradés alors que les HAP à 5 et 6 cycles sont moins sensibles aux phénomènes de biodégradation (Bocard, 2006). De manière générale, la vitesse de dégradation des HAP décroît lorsque le nombre de cycle augmente. Par ailleurs, la distribution des HAP dans un hydrocarbure pétrolier évolue avec une distribution en HAP et HAP alkylés comme suit : $C_0 < C_1 < C_2 < C_3$ où C_0 représente les HAP non substitués et C_1 , C_2 et C_3 représentent les HAP mono, di et tri substitués.

Par ailleurs, la biodégradation conduit à des dégradations sélectives entre isomères alkylés de HAP en fonction de la position du groupement alkyle. C'est notamment le cas des isomères du méthylphénanthrène ou des isomères du méthyldibenzothiophènes (Mazeas, 2004). Les 2- et 3- méthyldibenzothiophènes représentent les isomères les plus rapidement biodégradés des méthyldibenzothiophènes. De même, la dégradation préférentielle du 2- et du 3-méthylphénanthrène par rapport au 9- et au 1-méthylphénanthrène a été mise en évidence.

Les CAP sont présents dans les hydrocarbures à de faibles concentrations. Cependant, leur plus grande stabilité face aux phénomènes d'altération provoque une augmentation de leur concentration relative. Néanmoins, il a été démontré que les HAP azotés et les HAP oxygénés se décomposent plus rapidement que les composés soufrés (Kuhn et Sulflita, 1989 ; Meyer et Steinhart, 2000). Certains procédés biologiques amorcés par la présence d'une bactérie de type *Pseudomonas* sont capables d'oxyder des espèces tels que les méthylbenzothiophènes (Kropp *et al.*, 1994a ; Kropp *et al.*, 1994b ; Duta et Hurayama, 2000). Plusieurs auteurs ont montré que plus le degré d'alkylation augmente, moins la biodégradation est favorisée (Fedorak et Westlake, 1983).

Ces différentes informations peuvent être utilisées pour permettre d'identifier l'origine d'un déversement pétrolier et estimer la datation du déversement.

d) Changement dans la composition des biomarqueurs

La particularité de ces molécules est de subir une lente dégradation dans l'environnement. Du fait de la récalcitrance au vieillissement et à la dégradation de certains biomarqueurs, leurs proportions augmentent avec le temps dans les produits pétroliers. Ainsi, elles peuvent révéler des informations capitales sur la nature et notamment sur l'âge de la pollution en hydrocarbures dans un sol ou dans les eaux souterraines.

3. Objectifs de la forensie environnementale

Une contamination par les produits pétroliers pose souvent des problèmes en matière de responsabilité du pollueur. Néanmoins, les hydrocarbures pétroliers contiennent une multitude de composés dont la teneur varie en fonction des origines du pétrole brut et, le cas échéant, des techniques de raffinage. Ainsi, en se basant sur la composition d'un mélange d'hydrocarbures, l'identification de la nature de ce produit pétrolier est envisageable. Par ailleurs, en se basant sur la complexité des mélanges le constituant et la différence de comportement de ces composés, la datation de la contamination est aussi envisageable. Ainsi, il est possible par des moyens analytiques spécifiques d'identifier de manière sûre le responsable d'une contamination. C'est pour répondre aux diverses questions juridiques posées en matière d'identification du pollueur que la forensie environnementale a été développée.

3.1. FORENSIE ENVIRONNEMENTALE

Les sciences forensiques, au sens général, se définissent comme l'ensemble des principes scientifiques et méthodes techniques appliquées à la résolution de questions en matières criminelle, civile ou réglementaire dans le but d'aider la justice.

Des recherches ont été développées pour parvenir à une nouvelle discipline baptisée « environmental forensics » ou « forensie environnementale ». La discipline de « forensie environnementale » fournit une base scientifique pour identifier les sources de contaminants et les distinguer des autres pollutions anthropiques. La forensie environnementale pourrait faciliter l'identification de responsable en cas de pollution constatée. En particulier, elle pourrait jouer un rôle clé dans le redéveloppement des friches industrielles contaminées en réduisant les coûts des procédures judiciaires associées et en réduisant le temps nécessaire pour parvenir à un règlement négocié entre les acteurs.

Une mission de conseil en forensie environnementale combine plusieurs étapes : l'analyse de documents historiques (photographies aériennes, cartes historiques, process industriel, archives internes ou externes...), les récits de témoins ou les données récentes de la surveillance environnementale. De nombreux outils sont utilisés : la géologie et l'hydrogéologie, l'analyse chimique des « empreintes du polluant » (ou « fingerprinting »), leur analyse isotopique...

La forensie environnementale inclut alors une enquête, une interprétation et une présentation des preuves concernant la source, la composition, l'âge, l'étendue et la responsabilité de la contamination. Les techniques sont utilisées pour répondre aux questions suivantes :

- qui a provoqué la contamination ?
- quand la contamination a-t-elle eu lieu ?
- comment la contamination a-t-elle eu lieu ?
- qui pourraient être les parties potentiellement responsables ?
- comment doivent être répartis les coûts de dépollution ?

Les experts en forensie environnementale participent ainsi à l'identification de la source des polluants, à la datation des émissions, à l'établissement de leur impact et de leur devenir dans l'environnement.

La mise en œuvre de telles techniques couvre des polluants aussi variés que les hydrocarbures aliphatiques, les solvants chlorés, les dioxines et furanes, les métaux, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les pesticides... Le présent rapport traite spécifiquement des hydrocarbures pétroliers.

La forensie environnementale est donc un système d'investigation qui propose un ensemble de techniques physico-chimiques mais également biologiques afin d'identifier l'origine de la pollution et par conséquent son responsable. Si le cas est simple, une seule technique peut être utilisée. Plus le cas est complexe, plus il faudra croiser les méthodes.

3.2. QUAND LA FORENSIE ENVIRONNEMENTALE EST-ELLE MISE EN ŒUVRE ?

Les études de forensie environnementale sont mises en œuvre dans les cas suivants :

- lorsqu'un site contaminé a connu plusieurs propriétaires ;
- lorsque les eaux souterraines sont impactées par plusieurs panaches d'un produit de même nature ;
- lorsqu'il s'agit de retrouver des déchets disséminés au gré des constructions comme les remblais routiers par exemple.

Une pollution accidentelle peut être classée en deux catégories. Tout d'abord, il existe les pollutions accidentelles dites « mystérieuses », celles dont l'origine de la pollution d'hydrocarbures n'est pas identifiée. Ainsi, l'investigation aura pour but, à la suite d'un certain nombre d'analyses, de déterminer le responsable, quantifier l'étendue de la pollution ainsi que son impact sur l'environnement. Ce cas s'oppose aux pollutions accidentelles d'origine connue. L'investigation aura pour objectif de quantifier l'étendue de la pollution notamment en déterminant l'âge de la pollution et son impact sur l'environnement.

3.3. QUI FAIT APPEL À LA FORENSIE ENVIRONNEMENTALE ?

Les pouvoirs publics ou le secteur privé (industries ou propriétaires) peuvent faire appel à la forensie environnementale. La requête peut aussi provenir de compagnies d'assurance qui souhaitent s'assurer qu'il leur incombe réellement de s'acquitter des coûts de dépollution.

En général, les preuves doivent être appréciées de manière objective par un expert indépendant pour éviter que les intérêts, financiers ou autres, n'influencent les témoignages.

3.4. FORENSIE ENVIRONNEMENTALE APPLIQUÉE AUX HYDROCARBURES

Dans le cas des pollutions aux hydrocarbures, les problèmes qui se posent à termes sont de plusieurs natures :

- déterminer les caractéristiques physiques et la composition chimique du contaminant pour prévoir son comportement dans le milieu et les risques associés ;
- sur le plan de la responsabilité du pollueur et d'indemnisation associée, identifier l'origine des pollutions, ;
- sur le plan de l'évaluation de l'impact écologique, déterminer si les hydrocarbures impliqués dans les contaminations des écosystèmes proviennent d'une source de pollution ponctuelle ou d'une pollution chronique.

3.5. EMPREINTE CHIMIQUE DES HYDROCARBURES

La partie expérimentale de la forensie environnementale s'appuie sur l'empreinte chimique des hydrocarbures. L'empreinte chimique repose sur l'utilisation d'une signature chimique (rapport isotopique, présence ou absence d'espèces spécifiques) ou de schémas d'analyse pour identifier ou distinguer des sources chimiques différentes. En effet, les mélanges d'hydrocarbures affichent souvent des compositions uniques qui peuvent être utilisées pour identifier les sources (Tableau 12).

| Facteurs contrôlant l'empreinte chimique | Types d'hydrocarbures impactés | Origine |
|--|--|-------------|
| <p><u>Mécanismes primaire (Géologie)</u> Type de matière organique dans la roche Maturation thermique dans la roche Effets liés à la migration d'éléments Altération au sein du réservoir</p> | Pétrole brut | Naturel |
| <p><u>Mécanismes secondaire (Raffinage)</u> Fractionnement Conversion Ajout de plomb</p> | Produits pétroliers issus du raffinage du pétrole brut | Anthropique |
| <p><u>Contrôle tertiaire (mélange et altération)</u> Evaporation Lessivage Biodégradation Photo-oxydation Mélange avec le milieu</p> | Tous les hydrocarbures | Naturel |

Tableau 12 : Facteurs contrôlant l'empreinte chimique des hydrocarbures (Wang et Stout, 2007).

Pour étudier l'empreinte chimique des hydrocarbures, les différents outils à disposition comprennent :

- la comparaison de profils chromatographiques : la comparaison des profils permet de différencier les différentes coupes pétrolières et caractériser l'état de dégradation (cf. § 5.1) ;
- l'utilisation d'espèces chimiques particulières telles que les biomarqueurs, les HAP et les CAP (cf. § 5.2, 5.3 et 5.4) : du fait des conditions géologiques variées qui interviennent dans la formation du pétrole brut, ces pétroles contiennent ces espèces en différentes proportions. Cette caractéristique est exploitée pour répondre aux questions posées dans le cadre de la démarche de la forensie environnementale ;
- la comparaison de rapports caractéristiques pour l'identification (au travers l'exploitation de rapports caractéristiques constants quel que soit l'état de dégradation du pétrole) ou pour la datation (au travers l'exploitation de rapports caractéristiques qui varient selon l'état de dégradation du pétrole) (cf. § 5.5) ;
- la comparaison de rapports isotopiques pour identifier ou distinguer deux sources d'hydrocarbures de même nature ou pour mettre en évidence une dégradation) (cf. § 5.6).

Le chapitre suivant présente les diverses méthodes d'analyse utilisées pour détecter, identifier voire quantifier les hydrocarbures d'un mélange dans le but de répondre aux questions qui se posent en matière de forensie environnementale : caractérisation des hydrocarbures, identification et distinction entre deux sources de contamination et datation d'un déversement d'hydrocarbures.

4. Méthodes d'analyses des hydrocarbures

Les produits pétroliers contiennent des milliers de composés organiques. L'empreinte d'un hydrocarbure réussie implique un échantillonnage approprié, des approches analytiques et des stratégies d'interprétation fiables. Une grande variété de techniques a été utilisée pour l'analyse des hydrocarbures pétroliers. Parmi ces méthodes on retrouve : la chromatographie sur couche mince (CCM), la chromatographie en phase gazeuse (CG), la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM), la chromatographie liquide à haute performance (CLHP), la spectroscopie infrarouge (IR), la spectrométrie de masse à rapport isotopique (IRMS) et la méthode gravimétrique.

Trois approches sont disponibles pour l'analyse d'une contamination par des hydrocarbures :

- des méthodes qui mesurent la teneur en hydrocarbures totaux (HCt) : ces méthodes génèrent un résultat unique qui représente la concentration combinée de tous les hydrocarbures pétroliers dans un échantillon ;
- des méthodes qui mesurent la concentration d'une famille présente dans les hydrocarbures : ces méthodes permettent de séparer et de quantifier les différentes catégories d'hydrocarbures (par exemple, les composés saturés, les aromatiques...) ;
- des méthodes qui mesurent les concentrations de composants individuels du pétrole : ces méthodes permettent de quantifier les concentrations de composés spécifiques qui pourraient être présents dans les échantillons contaminés par le pétrole, comme le benzène, l'éthylbenzène, le toluène et des xylènes (BTEX), et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

La figure suivante présente un diaporama des techniques analytiques répandues pour l'analyse des hydrocarbures. Celles-ci sont détaillées dans les paragraphes suivants.

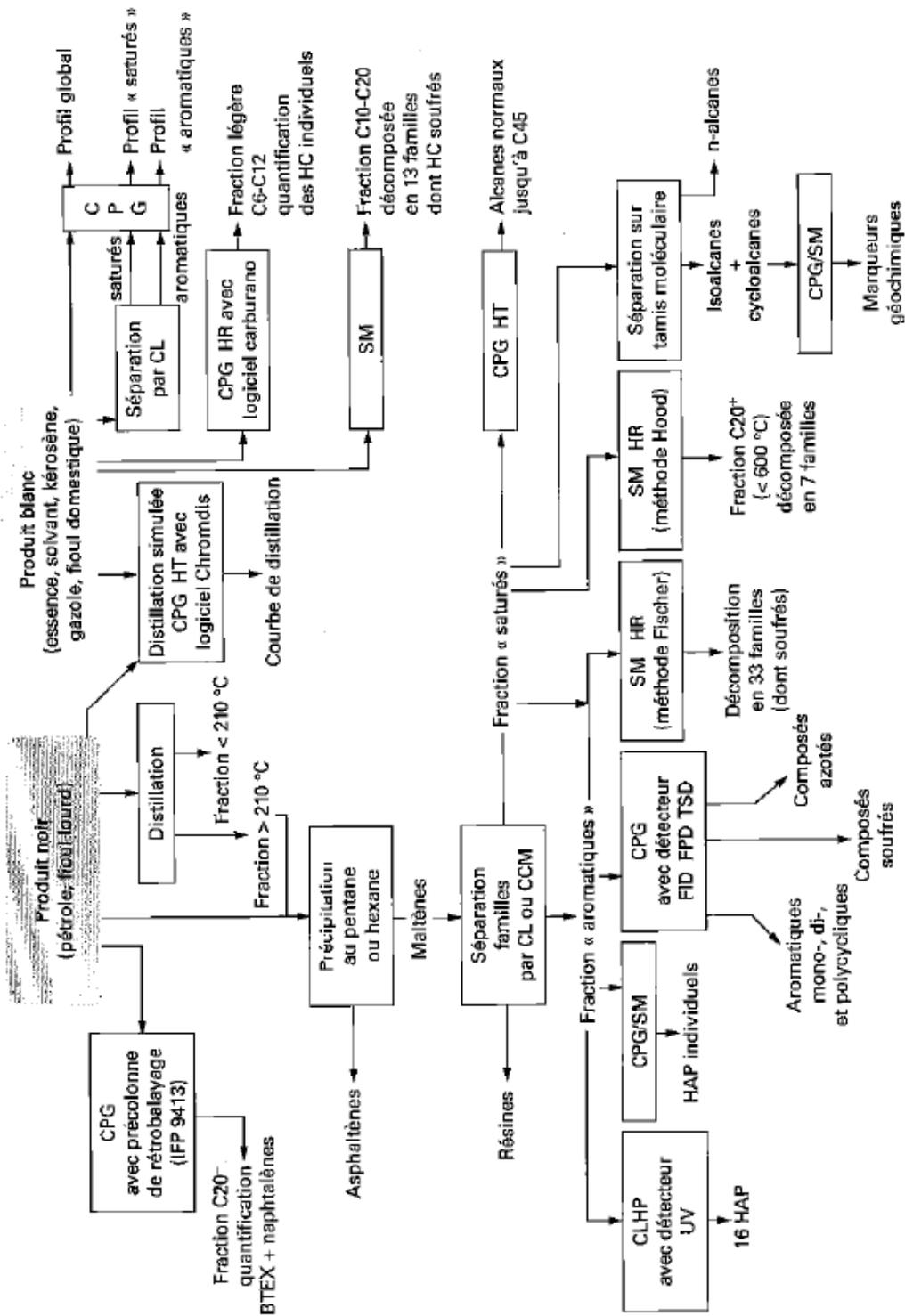


Figure 9 : Panorama des méthodes d'analyse des produits pétroliers (Boccard, 2006).

4.1. MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE

4.1.1. Intérêts pour la forensie environnementale

La méthode la plus simple en matière de caractérisation d'un produit pétrolier repose sur la détermination des hydrocarbures totaux (HCt). La gravimétrie est l'une des techniques qui permet d'estimer ces HCt. Dans le cadre de la forensie environnementale, cette technique peut être intéressante pour caractériser grossièrement l'hydrocarbure à l'origine d'une contamination (HCt élevé pour un hydrocarbure lourd ; pour exemple). D'autres techniques (CG/DIF, *i.e.* Chromatographie en phase Gazeuse avec détecteur à Ionisation de Flamme par exemple ; cf. § 4.5.4) permettent aujourd'hui d'obtenir des mesures plus précises de la teneur en HCt. Néanmoins, la technique décrite ci-dessous est peu couteuse et est souvent utilisée en première approche.

4.1.2. Principe et description

Les méthodes gravimétriques sont des méthodes quantitatives basées sur la détermination de la masse d'un composé.

Les hydrocarbures totaux sont extraits du sol au moyen d'un solvant apolaire approprié pour des molécules hydrocarbonées. Une filtration sur gel de silice facultative permet d'éliminer les composés biogéniques polaires. Le solvant est ensuite évaporé à une température appropriée et le résidu est pesé. La masse obtenue donne ainsi directement la teneur en hydrocarbures totaux.

4.1.3. Limites de la technique

La conséquence de cette phase d'évaporation est notamment la perte des composés trop légers ($<C_{15}$) qui s'évaporent à des températures inférieures à 75-80 °C (Weisman, 1998). D'autres hydrocarbures comme les constituants du diesel ou du kérosène peuvent quant à eux être partiellement évaporés. Cette technique est donc particulièrement adaptée aux hydrocarbures lourds.

La gravimétrie permet de mesurer toutes les suspensions solides ayant résisté à la filtration incluant les bactéries, les argiles fines... Toutes ces impuretés peuvent créer un biais dans la mesure de ces HCt.

Un solvant usuellement utilisé est le n-hexane. Néanmoins, ce dernier n'est pas un solvant adéquat pour les hydrocarbures lourds. Le Fréon 113 est, lui, très performant mais du fait de sa toxicité et écotoxicité, une alternative doit être envisagée. Le Tableau 13 résume les avantages et inconvénients de la méthode.

| Avantages | Inconvénients |
|-------------------------------|--|
| Coût avantageux Simplicité | Méthode non sélective Présence de faux positifs (interférences avec d'autre composé) Perte des composés volatils Utilisation du Fréon interdite |

Tableau 13 : Avantages et inconvénients de la méthode gravimétrique appliquée aux hydrocarbures.

4.2. MÉTHODE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

4.2.1. Intérêt pour la forensie environnementale

À l'instar de la gravimétrie, la spectroscopie Infrarouge permettait de faire une estimation des hydrocarbures totaux. C'est ce qu'on appelait à l'époque l'indice en hydrocarbures totaux. Ainsi, dans le cadre de la forensie environnementale, cette technique pouvait être intéressante pour une caractérisation grossière d'un hydrocarbure à l'origine d'une contamination.

La technique IR est aujourd'hui interdite en France du fait de l'interdiction de l'utilisation du solvant (tétrachlorométhane). Certaines études historiques font toutefois référence à cette technique, il est donc important de la mentionner ici. D'autres techniques (CG/DIF par exemple) permettent aujourd'hui des mesures plus précises de la teneur en HCt.

4.2.2. Principe et description

La spectroscopie infra-rouge mesure la vibration (étirement et flexion) qui arrive quand une molécule absorbe de l'énergie (chaleur) dans la région infra-rouge du spectre électromagnétique. Chaque groupe fonctionnel et chaque type de liaison ont des fréquences d'absorption déterminées. C'est ce paramètre qui permet d'identifier la présence ou non d'une famille de composés.

L'utilisation de la méthode n'est pas limitée par le nombre d'atomes de carbones : la technique permet de détecter les molécules des plus légères aux plus lourdes.

Les contaminants sont extraits de la matrice avec un solvant approprié (sans liaison C-H). Une filtration sur gel de silice permet ensuite d'éliminer les composés biogéniques polaires. L'absorbance de l'échantillon filtré est alors mesurée à une fréquence spécifiée et comparée à l'absorbance d'un échantillon d'hydrocarbures de référence (concentration connue). L'absorption correspond à la somme de tous les composés contribuant à l'obtention du signal. La méthode par IR donne alors l'indice en HCt mais ne peut fournir d'informations sur le type d'hydrocarbures mis en jeu dans la contamination.

Dans le cadre de l'analyse d'hydrocarbures, l'intérêt porte sur l'absorption globale dans la région allant de 3 125 à 2 800 cm^{-1} , absorption due à la liaison carbone-hydrogène (CH) :

- CH aromatique vers 3 040 cm^{-1} ;
- CH_3 vers 2 960 cm^{-1} ;
- CH_2 vers 2 920 et 2 850 cm^{-1} .

Il est ainsi possible de quantifier après étalonnage la totalité des hydrocarbures extraits.

La figure suivante montre l'obtention de spectres pour l'analyse de divers produits pétroliers.

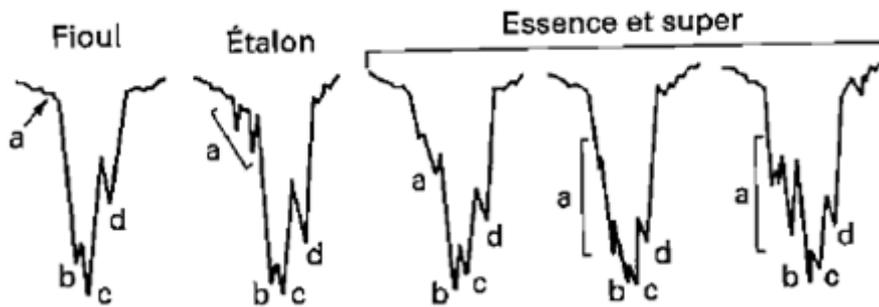


Figure 10 : Spectre IR de divers produits pétroliers (a : 3 040 cm^{-1} ; b : 2 960 cm^{-1} ; c : 2 925 cm^{-1} ; d : 2 850 cm^{-1}) (Bocard, 2006).

4.2.3. Limites de la technique

Dans la pratique, travailler à une seule fréquence (par exemple 2 920 cm^{-1}) permet une mesure plus précise des composés présentant une liaison CH. Cependant, cette technique ne prend pas en compte les composés aromatiques non alkylés (benzène, naphtalène...) et sous-estime donc la mesure des HCt.

Cependant, le principal biais de la technique repose sur le fait que l'absorption de la liaison CH est quantifiée en comparant le signal à celui d'un échantillon standard de concentration connue. Cette utilisation prend comme hypothèse que la composition en aliphatique/aromatique de l'échantillon contaminé est similaire à celui du standard. Un mélange 15:15:10 de n-hexadecane:isooctane:chlorobenzene peut être utilisé comme référence (Weisman, 1998). L'utilisation de l'étalon peut alors biaiser les résultats pour la mesure des HCt. En effet, Weisman (1998) rapporte que le mélange 15:15:10 de n-hexadecane:isooctane:chlorobenzene utilisé comme étalon donne des concentrations de HCt plus élevées pour les diesels (contenant plus de composés aliphatiques) que pour l'essence (qui contient environ 50% de composés aromatiques).

Par ailleurs, malgré les étapes préalables de purification par filtration des composés biogéniques, les méthodes par spectroscopie IR sont sujettes aux interférences provenant de sources non pétrolières. Comme le montre la Figure 11, la plupart des composés organiques ont un groupe alkyle associé.

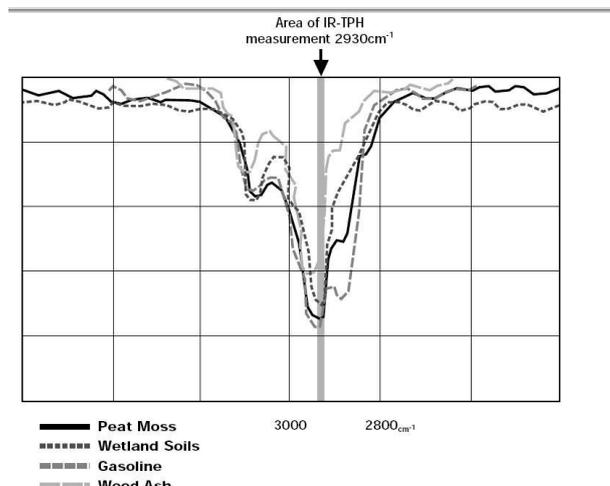


Figure 11 : Exemple de spectres IR de divers composés organiques (Weisman, 1998).

Le Tableau 14 résume les avantages et inconvénients de la méthode.

| Avantages | Inconvénients |
|---|--|
| Coût avantageux Simplicité Limites de détection correctes (1 mg/L dans l'eau ou 10 mg/kg dans le sol) | Utilisation du CCl4 interdite Méthode non sélective Perte des composés volatils Interférences |

Tableau 14 : Avantages et inconvénients de la méthode IR appliquée aux hydrocarbures.

4.3. IMMUNO-ESSAIS

4.3.1. Intérêts pour la forensie environnementale

À l'instar de la gravimétrie et de l'infrarouge, les immuno-essais permettent de faire une estimation des hydrocarbures totaux. Dans le cadre de la forensie environnementale, cette technique peut être tout aussi intéressante pour une caractérisation grossière d'un produit pétrolier à l'origine d'une contamination.

De plus, la technique permet un examen plus rapide de la contamination que les autres méthodes présentées ci-dessus. Elle présente l'intérêt supplémentaire de pouvoir quantifier directement des familles composant un mélange d'hydrocarbures (HAP, BTEX...).

D'autres techniques (CG/DIF par exemple) permettent aujourd'hui des mesures plus précises de la teneur en HCt et des concentrations en composés d'intérêt.

4.3.2. Principe et description

Cette technique repose sur la sélectivité des anticorps pour un composé pétrolier donné. En effet, des anticorps synthétiques ont été conçus pour créer un lien spécifique (un complexe) avec des produits pétroliers (Weisman, 1998). Un grand nombre d'anticorps différents sont disponibles pour une détermination rapide des HCt.

La méthode consiste à immobiliser les anticorps sur un support. Les échantillons d'eau ou de sol contaminés sont mis en contact avec ces anticorps. Une quantité connue d'un composé de référence est ensuite ajoutée. Le composé de référence est généralement une enzyme avec une grande affinité pour l'anticorps. Les composés de référence et les analytes de l'échantillon rivalisent pour l'occupation des sites sur l'anticorps. Une fois l'équilibre atteint, le support sur lequel a eu lieu la compétition est lavé afin d'éliminer les enzymes non fixés. Des agents colorants spécifiques de l'enzyme sont alors mis en contact avec la cellule. Une solution de neutralisation des agents colorants est ensuite ajoutée à un temps donné et la densité optique (intensité de la couleur) est mesurée. Comme les agents colorants ont réagi avec l'enzyme, les échantillons avec une forte densité optique contiendront les plus faibles concentrations en analytes. La concentration de l'analyte est inversement proportionnelle à la densité optique.

4.3.3. Limites de la technique

La mesure est rapide mais doit être considérée seulement comme une technique d'approche car sa précision est médiocre.

Il est préférable d'utiliser la méthode des immuno-essais pour la détermination des familles de composés en prenant des anticorps spécifiques à cette famille. Toutefois, la sélectivité

des enzymes n'est pas garantie et les immuno-essais sont souvent sujets à des faux positifs. En général les tests donnent moins de 25 % de faux positifs et moins de 5 % de faux négatifs.

Par ailleurs, les résultats obtenus par immuno-essais peuvent être biaisés car fortement dépendants des conditions géologiques. Pour exemple, la présence d'argile rend les HAP moins extractibles du fait d'une plus grande capacité d'adsorption.

Cette technique peut toutefois être utile pour la détection et la mesure des BTEX et des HAP. Dans le cadre du HCt, il est nécessaire d'appliquer un facteur correctif fourni par le fabricant ce qui implique un facteur d'incertitude sur le résultat. De plus ce facteur vaut pour un type d'hydrocarbure ce qui entraîne une grosse approximation.

Le Tableau 15 résume les avantages et inconvénients de la méthode.

| Avantages | Inconvénients |
|---|--|
| Coût avantageux Simplicité Limites de détection élevées (200 à 500 µg/L dans l'eau ou 10 à 500 mg/kg dans le sol) | Méthode non sélective Présence de faux positifs (interférences avec d'autres composés) Dépendance aux types de sol (faible capacité d'extraction des hydrocarbures dans des argiles) |

Tableau 15 : Avantages et inconvénients de la méthode par immuno essai appliquée aux hydrocarbures.

4.4. CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHES MINCES

4.4.1. Intérêts pour la forensie environnementale

Comme décrit ci-dessus, une autre méthode pour caractériser un hydrocarbure est de déterminer sa composition. La chromatographie sur couche mince (CCM) permet d'obtenir des profils d'élutions qui peuvent être utilisés dans le cadre de la forensie environnementale :

- estimer la composition du mélange d'hydrocarbures à l'origine d'une contamination ;
- distinguer deux sources d'hydrocarbures en comparant les profils d'élution.

La CCM vise principalement les composés peu volatils voire non volatils tels que les HAP et les mélanges d'hydrocarbures lourds (fioul, bitume...) qui voient leur analyse par d'autres techniques de chromatographie (CG par exemple) difficilement exploitables.

4.4.2. Principe et description

La CCM est utilisée pour séparer des composants. Elle se compose :

- d'une phase stationnaire : une fine couche de matériel adsorbant (gel de silice, oxyde d'aluminium ou cellulose) ;
- d'une phase mobile ou éluant : un solvant qui permet l'entraînement des composés le long de la phase stationnaire.

Dans le cas des produits pétroliers, il faut dans un premier temps extraire les polluants hydrocarbonés du sol ou des eaux contaminés au moyen d'un solvant approprié. Si la présence d'impuretés est suspectée, il est possible d'ajouter du gel de silice pour les éliminer. Le solvant contenant les analytes d'intérêt est ensuite déposé sur une plaque de silice. Pour l'analyse des hydrocarbures pétroliers, une phase stationnaire modérément

polaire peut être utilisée. Sur un temps donné, une mince partie de la plaque de silice va tremper dans la phase mobile et permettre la séparation des composés du mélange. Les hydrocarbures avec une structure chimique proche de celle de l'éluant migreront plus aisément le long de la plaque de silice. Pour exemple, les hydrocarbures saturés présents dans le carburant diesel migrent aisément sur une plaque de CCM avec pour phase mobile l'hexane.

Les composés contenus sur la plaque CCM peuvent être identifiés par plusieurs méthodes. Les HAP, d'autres composés avec des systèmes conjugués et des composés contenant des hétéroatomes (azote, oxygène ou soufre) peuvent, par exemple, être révélés par UV. D'autres informations peuvent être accessibles à l'œil nu. La figure suivante présente différents résultats obtenus par CCM.

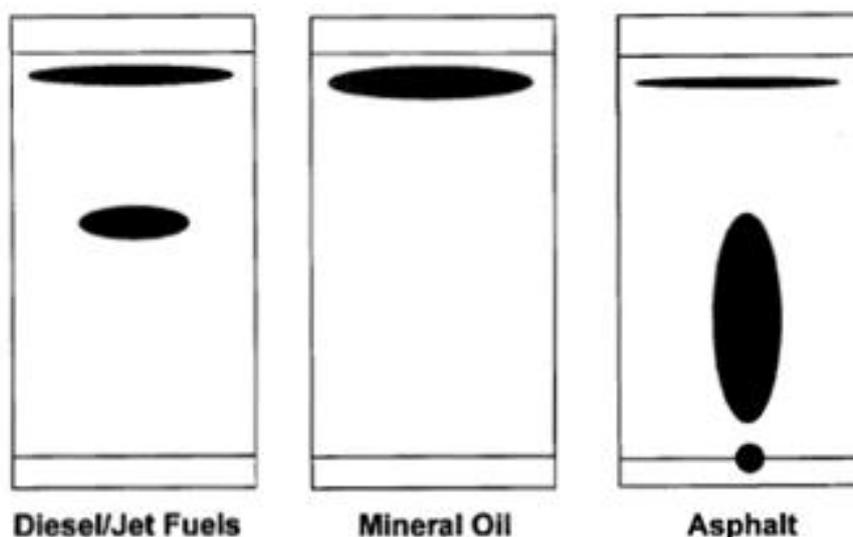


Figure 12 : Exemples de différents produits analysés par CCM (Weisman, 1998).

La méthode est qualitative. Toutefois, si la nature de la contamination est connue, des standards de concentration peuvent être utilisés pour obtenir visuellement une approximation de la concentration en contaminant.

4.4.3. Limites de la technique

Il faut prendre en compte que la CCM est très peu reproductible ce qui nécessite la présence d'échantillon de référence sur la même plaque d'éluion. Le Tableau 16 présente les avantages et inconvénients de la méthode.

| Avantages | Inconvénients |
|--|--|
| Caractérisation des produits semi voir non volatils Rapide Simple Méthode qualitative | Faible précision Ne permet pas de quantification Faible reproductibilité |

Tableau 16 : Avantages et inconvénients de la CCM.

4.5. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CG)

4.5.1. Intérêts pour la forensie environnementale

De toutes les techniques présentées ici, celles impliquant la CG sont les plus largement utilisées. La chromatographie en phase gazeuse est une technique analytique plus aboutie pour l'analyse des hydrocarbures. L'efficacité des méthodes de CG a été renforcée par des techniques d'analyse plus sophistiquées, tels que la CG/SM, qui est capable d'analyser de manière plus spécifique les biomarqueurs et les HAP.

En matière de forensie environnementale, la CG permet, de manière précise, de :

- caractériser un produit pétrolier par analyse des profils chromatographiques ;
- distinguer deux sources d'hydrocarbures par comparaison des profils chromatographiques ;
- estimer l'état de dégradation du produit pétrolier par analyse des profils chromatographiques.

Ainsi, la CG apparaît plus appropriée pour la détection des hydrocarbures non polaires constitués de 6 à 40 atomes de carbones, qu'ils soient linéaires, ramifiés ou cycliques. Selon le détecteur utilisé, la CG cible les molécules légères de familles particulières telles que :

- les alcanes, isoalcanes et cycloalcanes ;
- les BTEX ;
- les HAP.

4.5.2. Principe et description

La chromatographie en phase gazeuse (CG) est une technique qui permet de séparer des composants d'un mélange. La CG s'applique à des échantillons gazeux ou susceptibles d'être vaporisés sans décomposition. La séparation est obtenue par combinaison de différents facteurs : point d'ébullition et polarité.

Le mélange à analyser est vaporisé par chauffage à l'entrée d'une colonne chromatographique qui subit une montée en température progressive. Cette dernière, placée dans un four thermostaté, est un tube de faible section enroulé sur lui-même et contenant la phase stationnaire. Puis le mélange est transporté à travers la colonne à l'aide d'une phase mobile (ou gaz vecteur tel que hélium, azote, argon ou hydrogène) qui balaie en permanence la colonne. Les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres après un certain temps qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules. On obtient un chromatogramme qui représente la distribution des molécules composant l'échantillon en fonction de leur point d'ébullition, sur une échelle de temps, appelé temps de rétention. Le temps de rétention est caractéristique d'un composé sur une colonne donnée. Les composés les plus légers apparaissent en début de chromatogramme dans les premières minutes, les plus lourds à la fin. Le signal du détecteur est proportionnel à la quantité de composés présents.

Deux types de profils sont à distinguer :

- les profils chromatographiques globaux : chromatogrammes obtenus après injection du produit pétrolier ;
- les profils chromatographiques de fractions (saturés ou aromatiques notamment) : chromatogrammes obtenus après séparation par chromatographie liquide des fractions

« saturés » et « aromatiques » composant le produit pétrolier à analyser. La technique de fractionnement est un plus dans la caractérisation d'un produit pétrolier car elle permet :

- de quantifier de manière rapide et plus précise les fractions « saturés » et « aromatiques »,
- de faciliter l'identification des constituants. En effet, le mélange à analyser est par nature très complexe, si les abondances de certains constituants sont plutôt faibles, procéder au fractionnement préalable avant analyse du mélange permettra d'améliorer la précision.

a) Remarques concernant le système d'injection

Le système d'injection permet d'introduire l'échantillon dans la colonne capillaire. Plusieurs techniques sont utilisées :

- la technique de Purge and Trap (P&T) permet la récupération des composés hydrocarbonés dans une matrice eau (ou eau/méthanol) en faisant buller un gaz dans le liquide. Les composés volatils récupérés sont concentrés dans une pré-colonne (ou « trap »), qui est chauffée avant d'être conduits dans la colonne capillaire d'analyse. Cette technique est applicable aux hydrocarbures comprenant entre 5 et 12 atomes de carbone (essences et condensats) ;
- la micro extraction en phase solide permet d'extraire et concentrer par adsorption sur une cartouche les composés qui se trouvent à l'état de traces dans un liquide ou un gaz. Les analytes sont récupérés par désorption puis injectés dans la colonne CG ;
- l'injection directe consiste à injecter dans la colonne le mélange à analyser (dilué ou non) au moyen d'une seringue. Cette technique peut être utilisée pour tous les types d'hydrocarbures, mais plus généralement pour les coupes plus lourdes ou le P&T ne peut pas fonctionner ;
- il est aussi possible de réaliser l'injection par « espace de tête » pour l'analyse de fraction légère très volatile.

Le système d'injection va dépendre de la nature de l'échantillon à analyser (Weisman, 1998) :

- si on suspecte une contamination unique par de l'essence, la technique P&T sera favorisée ;
- si des fractions plus lourdes sont à analysées (diesel...), l'injection aura préférentiellement lieu par injection directe.

b) Remarques concernant les détecteurs

Un système de détection va permettre de mesurer le signal émis par les différentes molécules et de les identifier. Plusieurs détecteurs associés à la CG permettent de séparer et doser les composés hydrocarbonés. Ces systèmes de détection sont décrits de manière plus détaillée ci-dessous.

4.5.3. Limites de la technique

Dans les cas où il est supposé que la pollution serait due à des hydrocarbures lourds, il est préférable d'utiliser d'autres techniques analytiques (HPLC...) afin d'éviter la discrimination en masse (tendance des molécules les plus lourdes à être retenues dans le port d'injection).

La CG ne peut généralement pas détecter quantitativement les composés hydrocarbonés inférieurs à C₆. En effet, ces derniers sont co-élués avec le solvant. Le quart, environ, de la composition d'une essence fraîche se compose de molécules <C₆.

Par ailleurs, il se pose un certain nombre de problèmes avec les hydrocarbures riches en azote, oxygène ou en soufre. En effet, du fait de leur forte polarité ces molécules sont retenues sur la colonne CG et ne seront donc pas ou peu détectées en sortie.

4.5.4. Analyse par CG/DIF

a) Intérêt pour la forensie environnementale

L'empreinte chimique (profil chromatographique) et la mesure des HCt sont généralement obtenues par CG/DIF.

L'analyse par CG/DIF constitue une très bonne approche pour caractériser rapidement les coupes d'hydrocarbures responsables d'une pollution. Elle permet d'écarter immédiatement certains produits pétroliers parce que présentant un profil trop lourd ou trop léger. Lorsque la CG/DIF est actionnée sous des conditions optimales de résolution des pics, la méthode peut être utilisée pour mesurer les concentrations en composés individuels (n-alcanes et parfois même certains biomarqueurs (pristane, phytane) et HAP).

Cependant, d'autres outils sont nécessaires pour connaître précisément la signature spécifique d'une source lorsque celle-ci se superpose à une précédente source d'hydrocarbures et lorsque le produit pétrolier analysé a subi une dégradation. Des méthodes utilisant la CG/SM sont alors disponibles pour comprendre de manière plus précise la signature des hydrocarbures.

b) Principe et description

Le détecteur par ionisation de flamme (DIF) est un détecteur non sélectif. Le principe repose sur l'ionisation des composés organiques au moyen d'une flamme à l'hydrogène (destructif). Les molécules ionisées induisent un courant proportionnel à la concentration totale en composés organiques volatiles. Ce courant est converti en signal exploitable sous la forme d'un chromatogramme.

De nouvelles méthodes d'analyse par CG/DIF de produits pétroliers sont développées et utilisées pour identifier et quantifier les HCt sous forme de fractions d'hydrocarbures. Plutôt que de quantifier un mélange complexe d'hydrocarbures, le mélange est fractionné en deux fractions : les aromatiques et les aliphatiques. La méthode de séparation de fractions usuellement utilisée est la méthode du TPH Working Group.

c) Limites

Cette méthode basée sur la détermination des HCt, peut dans certains cas surestimer ce dernier en raison de la détection de composés non pétroliers. En effet, le détecteur DIF n'est pas sélectif et par conséquent est sensible aux interférences. Les composés chlorés, par exemple, peuvent être détectés par ces méthodes et déclarés en tant que HCt. Notons que les essences au plomb contiennent quelques parties par millions de 1,2-dichloroéthane et de 1,2-dibromoéthane ayant pour origine les additifs de plomb (Weisman, 1998).

Le Tableau 17 résume les avantages et inconvénients de la méthode.

| Avantages | Inconvénients |
|---|--|
| Limites de détection (0,5 mg/L dans l'eau ou 10 mg/kg dans le sol) Large échelle d'hydrocarbures détectable Identification possible de la nature du produit et de l'état de vieillissement (chromatogramme) | Détecteur non sélectif Ne peut détecter les composés < C ₆ et les fractions lourdes Ne peut détecter les composés polaires Les composés chlorés détectés en tant que HT Utilisation limitée dans le cas de mélange de pollution de même nature et dans le cas de fortes altérations (chromatogrammes inexploitable) |

Tableau 17 : Avantages et inconvénients de la méthode CG/DIF appliquée aux hydrocarbures.

4.5.5. Analyse par CG/SM

a) Intérêt pour la forensie environnementale

Couplée à la spectrométrie de masse, la CG/SM apporte les mêmes informations que la CG/DIF pour identifier rapidement les coupes d'hydrocarbures responsables d'une pollution, dans les sols ou les eaux par comparaison des profils. Mais, la technique permet surtout de caractériser plus précisément l'échantillon en identifiant la distribution des HAP et des biomarqueurs (composés résistants à l'altération) et permet alors de s'affranchir des problèmes de mauvaises résolutions des chromatogrammes liés à la dégradation des produits pétroliers.

La spectrométrie de masse couplée à la CG permet de quantifier :

- les HAP (non alkylés, alkylés en C₁, C₂ ou C₃, soufrés) : la possibilité de distinguer et quantifier les HAP alkylés et les HAP soufrés, augmentent considérablement le potentiel de caractérisation et d'identification du produit pétrolier analysé ainsi que de corrélation à une source potentielle. En effet, la concentration et la distribution des HAP fournissent des détails sur le type d'hydrocarbure analysé. La distribution des HAP permet notamment de distinguer les HAP pyrogéniques (issus de la combustion de la matière organique) des HAP pétrogéniques (issus de produits pétroliers) ;
- les biomarqueurs : les spectres de masse des biomarqueurs obtenus par CG/SM est l'un des outils les plus efficaces pour l'identification de composés inconnus. La recherche des biomarqueurs permet de répondre aux questions posées dans la démarche de forensie environnementale notamment la caractérisation et l'identification du produit pétrolier analysé ainsi que pour la corrélation à une source potentielle.

L'analyse par CG/SM permet aussi la mesure des composés oxygénés présents dans les hydrocarbures et notamment les additifs utilisés dans les carburants.

b) Principe et description

Comme dans le cas de la CG/DIF, la chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection par spectrométrie de masse permet de séparer et doser les composés hydrocarbonés. La spectrométrie de masse est une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier la structure chimique des molécules contenues dans le mélange par mesure de leur masse.

La spectrométrie de masse comprend plusieurs étapes successives au cours desquelles les molécules à analyser sont fragmentées en ions par un flux d'énergie électronique :

- introduction de l'échantillon (M) ;
- ionisation des analytes au moyen d'une source d'ions ($M \rightarrow M^{+/-}$) ;
- séparation des ions formés selon leur rapport masse/charge (m/z) au moyen d'un analyseur de masse ;
- détection du signal.

Certains analyseurs de masse possèdent deux modes de fonctionnement : le mode Scan et le mode SIM. Le mode Scan va permettre de détecter tous les ions fragments compris sur une plage de m/z donnée. En revanche, le mode SIM (pour Selected Ion Monitoring) focalise la détection sur un seul ion. Ce dernier mode nécessite de connaître la masse de l'ion recherché.

Dans le cadre de la forensie environnementale, c'est le mode SIM qui est utilisée. La recherche des HAP et biomarqueurs consiste alors en la recherche des masses des fragments caractéristiques de ces différentes molécules. Pour exemple, pour déterminer la présence d'un pétrole brut à partir des biomarqueurs, on cherchera les masses caractéristiques des fragments reportés dans le tableau ci-dessous.

| <i>Biomarkers</i> | <i>Diagnostic Fragment Ions</i> |
|---------------------------------------|---------------------------------|
| Acyclic terpenoids | |
| alkyl-cyclohexanes | 83 |
| methyl-alkyl-cyclohexanes | 97 |
| isoprenoids | 113, 127, 183, M^+ |
| Cyclic terpenoids | |
| sesquiterpanes with drimane structure | 123 |
| adamantanes | 135, 136, 149, 163, 177, 191 |
| diamantanes | 187, 201, 215, 229 |
| tri-, tetra-, penta-cyclic terpanes | 191, M^+ |
| 25-norhopanes | 177, 191 |
| 28, 30-bisnorhopanes | 163, 191 |
| steranes | 217, 218 |
| 5 α (H)-steranes | 149, 217, 218 |
| 5 β (H)-steranes | 151, 217, 218 |
| diasteranes | 217, 218, 259 |
| methyl-steranes | 217, 218, 231, 232 |
| Aromatic steranes | |
| monoaromatic steranes | 253, 267 |
| triaromatic steranes | 231, 245 |

Tableau 18 : Biomarqueurs contenus dans les pétroles bruts avec la masse de leurs fragments caractéristiques à rechercher par CG/SIM (Wang et Stout, 2007).

Ces biomarqueurs pourront donc être différenciés en CG/SIM grâce à leurs spectres de masse et à leur temps de rétention sur le chromatogramme.

La détection du signal permet l'obtention d'un spectre de masse qui correspond à la fragmentation du composé dans le détecteur ; les masses des fragments et leurs intensités relatives sont caractéristiques d'un composé. Généralement, chaque équipement analytique dispose d'une bibliothèque de spectres de masse qui permet d'identifier la molécule initiale ou raisonner à partir du spectre pour proposer une structure chimique. Ensuite on confirmera cette identification en injectant le composé étalon suspecté pour comparer le temps de rétention et le spectre de masse obtenus dans les mêmes conditions que l'échantillon.

Le chromatogramme ainsi obtenu en CG/SM représente la distribution des hydrocarbures composant l'échantillon en fonction de leur point d'ébullition sur une échelle de temps. Cependant, grâce à la détection une information supplémentaire sur la structure est apportée par l'obtention d'un spectre de masse pour chaque pic obtenu en CG. Le cas échéant la molécule initiale peut être retrouvée.

La Figure 13 présente le chromatogramme d'un échantillon d'huile obtenu en CG/SM lors de la recherche des masses caractéristiques terpénoïdes cycliques. On peut identifier chacun des pics et différencier les différents adamantanes, diamantanes, triamantates et tétramantanes.

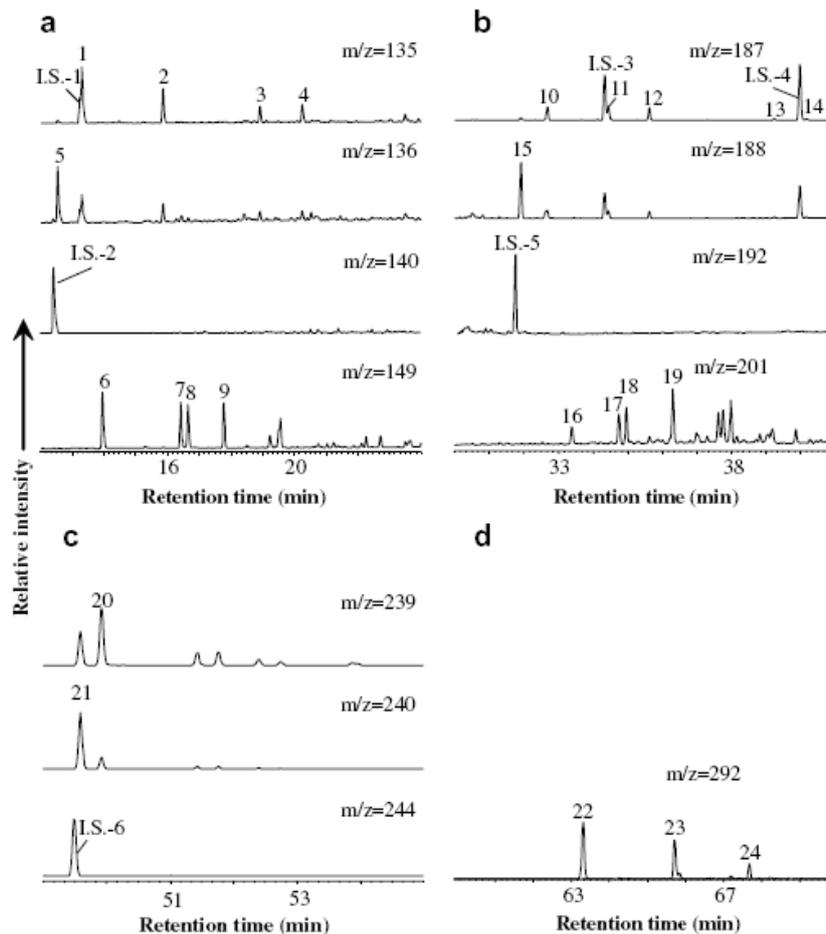


Figure 13 : Chromatogramme d'un échantillon d'huile obtenu en CG/SM lors de la recherche des masses caractéristiques des adamantanes (a), diamantanes (b), triamantates (c) et tétramantanes (d) ; IS = standard interne (Wei et al., 2007).

4.5.6. Autres détecteurs de la CG appliqués à l'analyse des hydrocarbures

a) Intérêt pour la forensie environnementale

En forensie environnementale, il est attendu que l'analyste établisse avec un certain degré de certitude le type d'hydrocarbure mis en cause dans une contamination. Pour cela, plusieurs classes de composés chimiques sont utilisées comme marqueurs selon leurs

propriétés différentes reflétant la complexité d'un produit pétrolier. Parmi ceux-ci on retrouve les molécules aromatiques monocycliques, polycycliques et les HAP soufrés (HAPS).

Il peut alors être utile de détecter spécifiquement et précisément ces molécules. Pour l'analyse de ces composés, un fractionnement préalable est nécessaire pour séparer la fraction aromatique des autres composés du pétrole. Certains détecteurs de la CG spécifiques à ces molécules sont décrits ci-dessous.

La caractérisation spécifique de ces molécules est une preuve supplémentaire à apporter au dossier concernant l'identification de la source. Toutefois, l'étude par l'analyse unique de ces composés ne constitue pas à elle seule une preuve suffisante pour répondre à toutes les questions de l'investigateur.

b) Détection des HAP et BTEX : le détecteur à photo-ionisation

Le détecteur à photo-ionisation (DPI) est un détecteur spécifique des molécules aromatiques mono et polycycliques. Son principe est de bombarder les composés avec un flux d'ultraviolets, générant ainsi un courant électrique qui ionise les composés. Contrairement aux composés saturés, les composés avec des doubles liaisons carbonées et des structures aromatiques sont plus facilement ionisés tandis que les chaînes aliphatiques nécessitent de plus grandes énergies de radiation.

Le DPI permet donc de mesurer de façon précise les BTEX et les HAP. Les molécules oxygénées sont aussi détectées telles que le MTBE. La spécificité du détecteur pour ces molécules permet de minimiser les erreurs dues à la séparation des composés par la CG. Cependant du fait de certaines structures très proches il ne peut identifier sélectivement des composés aromatiques co-élusés.

Dans certains cas, la CG est équipée de deux détecteurs en série : un DPI qui mesure les BTEX et un DIF qui mesure les HCt (dont les BTEX).

c) Détection spécifique des HAP soufrés (HAPS)

Les composés aromatiques soufrés peuvent être présents en grande quantité dans le pétrole brut. Par ailleurs, chaque coupe pétrolière présente une composition différente en HAPS selon son origine. Ce caractère unique, associé à une résistance particulière à la dégradation, font de ces composés une source d'informations utile en forensie environnementale pour l'identification d'un type d'hydrocarbures.

Ces composés peuvent être identifiés et quantifiés au moyen de détecteur spécifique de grande sensibilité (Tableau 19). Néanmoins, la présence de HAP peut créer une interférence pour la détection des HAPS, une séparation préalable des HAP et HAPS permet de s'affranchir de cette contrainte.

| Détecteur | Hydrocarbures d'analyse | Avantages | Inconvénients |
|---|--|--|---------------|
| Détection par photométrie de flamme (DPF) | Coupes de pétrole lourdes biodégradées | Identification et quantification des isomères Caractérisation possible d'une dégradation Utilisation possible en série avec le DIF | |

| | | | |
|---|---------------------------|---|--|
| Détection par émission atomique (DEA) | Coupes de pétrole légères | | Si la concentration en HAPS est faible, interférence avec les HAP. |
| Détection par chimiluminescence du Soufre (DSC) | Coupes de pétrole légères | Sélectivité excellente aux composés soufrés | |
| Détection de masse sélective (DMS) | | | Faible résolution Interférences avec les HAP |

Tableau 19 : Détecteurs spécifiques aux composés soufrés.

Parmi les détecteurs décrits ci-dessus, la CG/DIF et la CG/SM sont les techniques traditionnellement utilisées car elles fournissent des informations en plus grands nombres sur la nature de l'hydrocarbure analysé. Cependant la chromatographie gaz présente certaines limites :

- pour certains échantillons composés d'un grand nombre d'hydrocarbures, la CG ne permet pas tout le temps une bonne séparation des molécules ;
- l'analyse de certains produits pétroliers légers comme l'essence peut être problématique. En effet, la CG/SM s'intéresse principalement à la recherche des biomarqueurs et ceux-ci sont absents dans les coupes légères.

Ces limites peuvent être dépassées par l'utilisation de la chromatographie gaz à deux dimensions.

4.6. CHROMATOGRAPHIE GAZ À DEUX DIMENSIONS (CG X CG)

4.6.1. Intérêt pour la forensie environnementale

La CG x CG (i.e. CG avec deux colonnes chromatographiques) représente une avancée importante pour l'analyse des hydrocarbures en augmentant le potentiel de séparation des molécules (Wang et Stout, 2007). Cette technique est capable de séparer dix fois plus de molécules que la traditionnelle CG. Elle peut présenter un avantage pour la résolution des questions abordées en forensie environnementale car elle apporte une identification et une comparaison des familles de molécules bien meilleures.

4.6.2. Principe et description

La CG x CG est une technique dans laquelle tous les composés élués d'une première colonne sont successivement soumis à une séparation dans une deuxième colonne présentant une nature différente. Les deux colonnes sont connectées en série au moyen d'un modulateur qui échantillonne l'effluent de la première colonne et les transfère en continu vers la deuxième colonne. Ainsi deux solutés co-élus après la première séparation sont séparés lors de la deuxième séparation pourvue que la nature des phases stationnaires des colonnes soit adaptée.

Le signal détecté correspond donc à une succession de séparations réalisées dans la deuxième dimension.

Les détecteurs précédemment décrits peuvent être utilisés pour la CG x CG. Ainsi, le DIF est majoritairement utilisé. Cependant, on peut ajouter un détecteur spécifique à l'azote, au soufre (DSC) ou un détecteur d'émission atomique (DEA) pour l'analyse d'échantillon de

pétrole. Il est aussi possible de placer un spectromètre de masse en série. Néanmoins les détecteurs de la CG x CG nécessitent une réponse rapide car le modulateur injecte très rapidement les composés dans la seconde colonne. Pour exemple, le quadripôle ayant une durée d'analyse trop lente, il est donc recommandé d'utiliser un spectromètre de masse à temps de vol à la suite d'une CG 2D.

A une ou deux dimensions, la chromatographie en phase gazeuse ne permet pas l'analyse des composés lourds constituant les mélanges d'hydrocarbures. D'autres techniques sont alors disponibles pour leur analyse : les méthodes chromatographiques en phase liquide.

4.7. MÉTHODES CHROMATOGRAPHIQUES EN PHASE LIQUIDE (CL)

4.7.1. Intérêt pour la forensie environnementale

Les techniques usuellement utilisées en forensie environnementale comprennent la CG/DIF et la CG/SM. Néanmoins, ces techniques s'intéressent uniquement aux composés volatils. La CL permet l'analyse des coupes plus lourdes des hydrocarbures. En forensie environnementale, l'analyse des fractions lourdes par CL peut constituer une preuve supplémentaire pour l'identification d'une source d'hydrocarbures ou la différenciation entre deux sources.

Un intérêt supplémentaire lié à l'utilisation de la CL en forensie environnementale repose sur le fait qu'elle peut être utilisée pour le fractionnement du mélange d'hydrocarbures en préalable à la CG. Cette technique permet d'analyser séparément les familles d'hydrocarbures (fractions aromatique et aliphatique). Néanmoins, le fractionnement implique la perte des composés volatils et n'est donc pas conseillé pour l'analyse des produits pétroliers légers type essence ou diesel.

La chromatographie liquide est utilisée pour mesurer les concentrations de constituants semi-volatils et non-volatils du pétrole (HAP, résines, goudron...).

4.7.2. Principe et description

La chromatographie liquide utilise le même principe de séparation que la CG mais la phase mobile et les échantillons injectés sont en phase liquide et non gazeuse.

Pour la plupart des analyses d'hydrocarbures, on utilise l'HPLC en phase inverse i.e. une colonne apolaire et une phase mobile polaire. La colonne permet de séparer les analytes selon leur affinité avec la phase stationnaire et leur hydrophobicité. Les composés les plus hydrophobes (apolaires) seront élués en dernier.

Le détecteur HPLC le plus souvent utilisé pour l'analyse de produit pétrolier est le détecteur de fluorescence. Ces détecteurs sont particulièrement sensibles aux molécules aromatiques, en particulier les HAP. Un détecteur par absorption UV peut être utilisé pour mesurer les composés qui ne fluorescent pas (Tableau 20).

a) Le détecteur à fluorimétrie

Le principe repose sur la mesure de l'énergie de fluorescence d'un soluté excité par une radiation ultraviolette. Le détecteur émet une radiation avec une longueur d'onde particulière dans l'UV (longueur d'onde d'excitation). Les composés fluorescents absorbent la radiation et réémettent un rayonnement avec une longueur d'onde plus élevée (longueur d'onde d'émission). Cette longueur d'onde d'émission est déterminée par la structure de la

molécule. Pour les HAP par exemple, celle-ci varie en fonction de l'arrangement des cycles et varie aussi d'un isomère à l'autre. La fluorescence est proportionnelle à la concentration en analytes.

b) Le détecteur à absorption UV

Sous l'influence d'un rayonnement lumineux, certains groupements fonctionnels peuvent faire l'objet d'une excitation électronique qui entraîne une absorption d'énergie à une ou plusieurs longueurs d'onde spécifiques au groupement fonctionnel concerné. La spectrométrie d'absorption UV mesure l'intensité d'un faisceau lumineux ayant traversé l'échantillon par rapport à l'intensité d'un faisceau identique ne traversant pas l'échantillon. Le rapport d'intensité est mesuré pour chaque longueur d'onde dans le domaine spectral de l'ultraviolet. L'absorption du rayonnement se traduit par un spectre de raies exprimé en absorbance en fonction de la longueur d'onde.

| Détecteur | Application | Avantages | Inconvénients |
|---------------------------|-------------|--|--|
| Détecteur fluorimétrie | HAP | plus sensible que le détecteur UV très spécifique | sensible à l'oxygène dissous dans la phase mobile. |
| Détecteur à absorption UV | HAP | Sensibilité Sélectivité plus importante que le détecteur à fluorimétrie | |

Tableau 20 : Détecteurs de l'HPLC utilisés pour l'analyse des hydrocarbures.

Les approches communes pour la caractérisation des déversements pétroliers et l'identification de sources potentielles comprennent généralement des analyses par chromatographie en phase gazeuse telles que la CG/DIF et la CG/SM. Les corrélations entre un échantillon d'origine connue et une source potentielle sont alors faites sur la base des profils chromatographiques obtenus pour la fraction « aromatiques » et de manière plus spécifique sur l'empreinte chimique des biomarqueurs. Ces techniques se révèlent très efficaces dans la caractérisation d'un hydrocarbure déversé et, le cas échéant, dans l'identification de ses origines.

Dans les cas de forte altération du produit pétrolier à l'origine d'une contamination, les résultats obtenus peuvent être ambigus. La corrélation du produit déversé avec la source suspecte requièrent alors des paramètres discriminant qui soient relativement insensibles aux effets de la dégradation du produit pétrolier. La CG/DIF et la CG/SM ne permettent pas toujours d'apporter une réponse dans ces cas (changement dans la composition chimique du produit déversé). Une approche alternative consiste en l'utilisation des isotopes stables, typiquement le carbone et l'hydrogène. Cette technique ne se base non plus sur la composition chimique mais sur la composition isotopique et permet de compléter l'investigation.

4.8. MÉTHODE ISOTOPIQUE

4.8.1. Intérêt pour la forensie environnementale

En forensie environnementale, l'analyse isotopique présente un double intérêt :

- elle permet la discrimination des sources : deux produits d'origine différente peuvent avoir des rapports d'isotopes stables différents. Les rapports isotopiques des composés

organiques dépendent de leurs précurseurs chimiques et/ou de la méthode de synthèse utilisée pendant leur production. Sous condition que les valeurs initiales n'aient pas été modifiées par un fractionnement isotopique, les polluants de différentes origines/manufactures peuvent donc être discriminés directement par leur signature isotopique ;

- certains mécanismes de dégradation entraîne un fractionnement ce qui va permettre la mise en évidence de ces phénomènes.

L'analyse des ratios des isotopes stables constitue donc un outil très utile notamment pour les produits pétroliers fortement dégradés (et dont la composition chimique a été fortement modifiée).

4.8.2. Ratios isotopiques

Les isotopes sont des éléments chimiques avec le même nombre atomique mais différentes masses atomiques. Il existe deux types d'isotopes : les isotopes radioactifs (^{14}C , ^3H ...) qui possèdent un noyau instable et les isotopes stables.

Dans les molécules organiques, on retrouve les isotopes stables à une certaine proportion (par exemple $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (Figure 14), $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$).

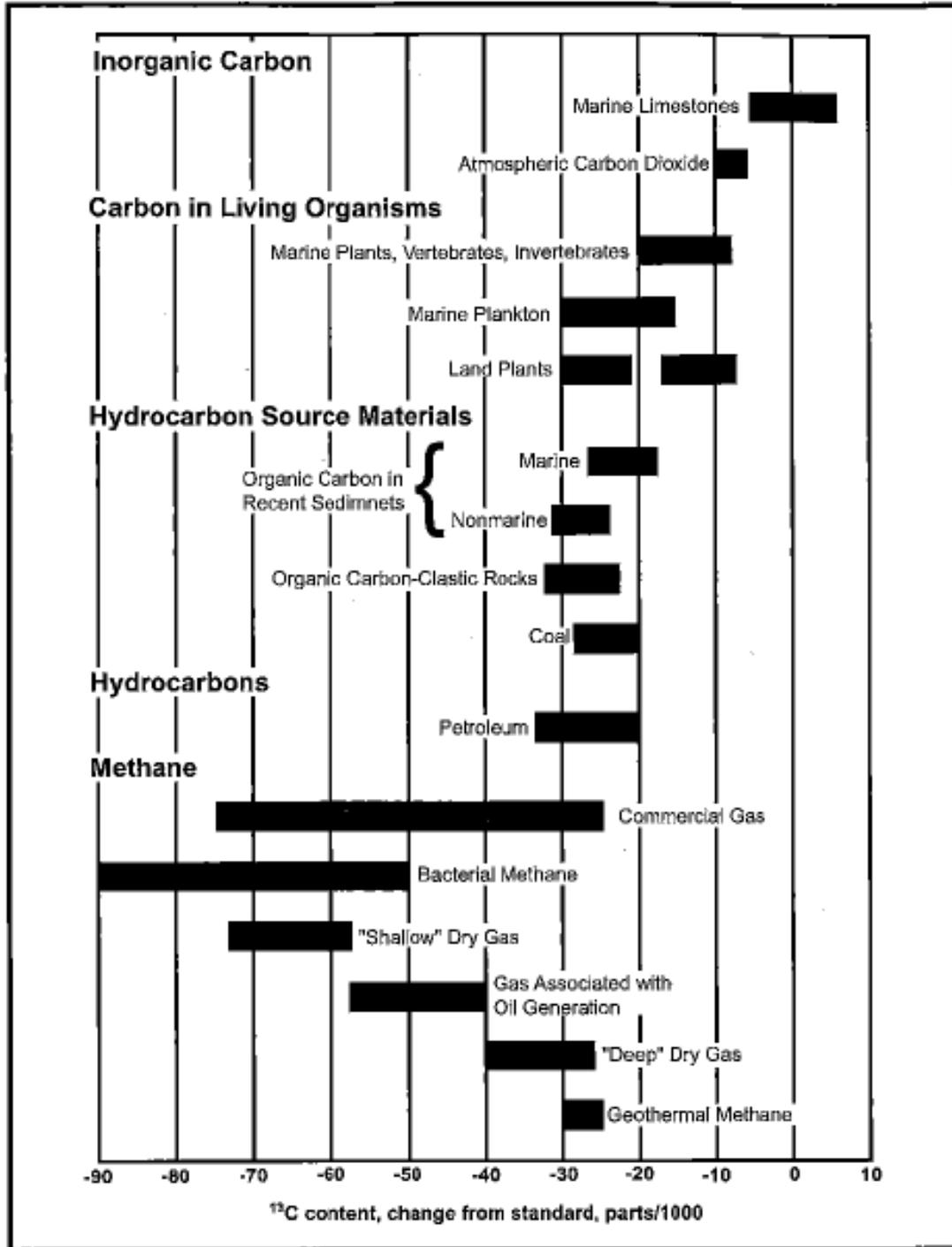


Figure 14 : Teneur en ¹³C dans divers composés géochimiques (Wang et Stout, 2007).

Le ratio isotopique peut être défini comme étant le rapport entre isotopes légers et isotopes lourds. L'unité conventionnelle utilisée en termes de variation isotopique est le (‰). Elle se définit par rapport à une référence (Wang et Stout, 2007) :

$$\delta \text{‰} = \left(\frac{R_x}{R_r} - 1 \right) * 1000$$

Où R_x = rapport des abondances isotopique des isotopes lourds et légers de l'échantillon X, R_r = rapport des abondances isotopique des isotopes lourds et légers de la référence.

Le ratio isotopique peut avoir une valeur positive ou négative selon la richesse de l'échantillon en isotope lourd par rapport à la référence.

Les hydrocarbures se composent majoritairement de carbone (^{12}C (isotope léger) et ^{13}C (isotope lourd)) et d'hydrogène (^1H (isotope léger) et ^2H (isotope lourd)). Les ratios isotopiques de ces éléments sont utilisés pour la comparaison isotopique des hydrocarbures.

Dans la matière organique, l'échelle des valeurs du ratio isotopique est de 100 ‰ mais est seulement de l'ordre de 15 ‰ pour l'ensemble des produits pétroliers (Wang et Stout, 2007) ce qui représente un inconvénient majeur pour l'utilisation des ratios isotopiques du carbone (fourchette relativement étroite). Les ratios isotopiques de l'hydrogène au contraire montrent une fourchette plus large (supérieure à 160 ‰). La comparaison devient alors plus précise par utilisation des isotopes de cet élément. Toutefois, la combinaison de la mesure isotopique du carbone et de l'hydrogène par CG/IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry) explicité ci-dessous fournit un outil puissant pour la discrimination/corrélation de sources (Philp et Jardé, 2007). Des études récentes ont aussi démontré la possibilité d'utiliser d'autres isotopes $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dans nombres d'applications dans l'étude de la corrélation entre un déversement et une source d'hydrocarbures (Philp et Jardé, 2007).

Selon la nature du composé chimique et des phénomènes d'altération mis en jeu, deux comportements sont à distinguer :

- les ratios isotopiques stables dans le temps. Ces derniers vont être utilisés en tant que traceur de sources ;
- les ratios isotopiques qui subissent un fractionnement isotopique dans le temps. Ces derniers peuvent être utilisés pour la mise en évidence d'une biodégradation (Meckenstock *et al.*, 2004).

a) Ratios isotopiques stables dans le temps

Si l'on considère des processus capables d'engendrer une diminution de concentrations des espèces chimiques, certains processus n'affectent pas les ratios entre isotopes stables. Les processus de dilution, de changement de phase (dégazage), des effets de sorption/désorption ou de transport ne fractionnent pas ou fractionnent seulement dans l'ordre de l'écart-type analytique.

De nombreuses études ont démontré que la dégradation a peu d'effet sur les ratios isotopiques du carbone des molécules de haut poids moléculaires (Wang et Stout, 2007). Ainsi les signatures isotopiques des HAP entre 2 et 5 cycles et des n-alcanes peuvent être utilisées comme outil pour discriminer des sources distinctes d'hydrocarbures.

b) Ratios isotopiques qui subissent un fractionnement isotopique

Dans certaines conditions, il est possible de déterminer l'avancement de la dégradation de certains polluants grâce à l'analyse des isotopes. Les processus destructifs tels que la biodégradation sont accompagnés d'un fractionnement isotopique significatif. En général, les bactéries vont avoir une préférence pour dégrader les molécules contenant des isotopes légers plutôt que les isotopes lourds. Par conséquent, la fraction des composés de départ s'enrichit en isotopes lourds. Un fractionnement isotope lourd / isotope léger s'opère alors.

Le fractionnement isotopique entre deux composés peut s'exprimer au travers (i) le facteur de fractionnement ξ et (ii) le facteur d'enrichissement α selon les expressions suivantes (Schmidt *et al.*, 2004) :

$$\alpha = R_p / R_r \quad \text{et} \quad \xi = \alpha - 1$$

Où R_r = rapport des abondances isotopiques des isotopes lourds et légers dans le substrat
Et R_p = rapport des abondances isotopiques des isotopes lourds et légers dans le produit de dégradation.

Par la suite, le facteur d'enrichissement ξ permet le calcul de la biodégradation naturelle sur la base de changements isotopiques mesurés sur site (à la condition que les conditions géochimiques et microbiologiques *in situ* et dans l'expérience en batch au laboratoire se ressemblent) selon la formule suivant :

$$B [\%] = 100 \cdot (1 - c_t / c_0) = 100 \cdot (1 - (R_t / R_0)^{1/(\alpha-1)})$$

Les molécules sous l'influence d'un fractionnement isotopique comprennent bien évidemment les molécules aptes à la biodégradation telles que les BTEX, les éthers-oxydes (MTBE, TBA) et les naphthalènes.

4.8.3. Analyse des isotopes stables

Il existe deux méthodes communes pour déterminer la composition isotopique d'un échantillon. Les deux méthodes requièrent une combustion complète de l'échantillon pour convertir l'échantillon en dioxyde de carbone. Il est alors possible de mesurer (Philp et Jardé, 2007) :

- la composition isotopique globale de l'hydrocarbure ou (BSIA) = bulk stable isotope analysis ;
- la composition isotopique de composé individuel ou CSIA = compound-specific stable isotope analysis.

a) Composition isotopique globale de l'échantillon

La première application de l'analyse isotopique a consisté en la détermination de la composition isotopique globale d'un échantillon.

L'échantillon est brûlé dans un tube fermé en présence d'oxydes de cuivre (CuO). Le CO₂ formé est analysé par un spectromètre de masse à rapport isotopique (SMRI). Les espèces repérées sur le chromatogramme sont le ¹²C¹⁶O¹⁶O (m/z = 44), le ¹³C¹⁶O¹⁶O (m/z = 45) et le ¹²C¹⁶O¹⁸O (m/z = 46) pour la détermination des rapports isotopiques (¹³C/¹²C).

La mesure des compositions isotopiques en hydrogène (δH) est effectuée selon le même principe que pour le carbone ci-dessus, mais le système est équipé d'un four à haute température (thermo-combustion (TC) à $T > 1\,400\text{ }^\circ\text{C}$) pour réduire chaque composé organique présent dans l'échantillon en hydrogène (sous forme de H₂). Le gaz d'analyse est ensuite directement transféré dans la source d'ionisation du spectromètre de masse à rapport isotopique (SMRI) pour la détermination des rapports isotopiques (D/H ou ²H/¹H).

Néanmoins, une séparation des fractions par chromatographie en phase liquide est possible afin de déterminer les ratios isotopiques des fractions « saturés » et « aromatiques ». Il doit par ailleurs être noté que l'utilisation de la composition isotopique globale de l'échantillon est pertinente pour les produits pétroliers lourds. Elle devient plus difficile à appliquer pour les produits plus légers du fait de la perte importante des composés au cours du fractionnement par chromatographie en phase liquide.

La détermination isotopique globale d'un échantillon est un outil préliminaire qui permet de manière simple et rapide de corréler deux échantillons. D'autres techniques permettant de mettre en évidence des corrélations plus solides doivent être entreprises. Parmi celles-ci on propose le couplage CG/SMRI.

b) Composition isotopique de composé individuel (CSIA, Compound Specific Isotope Analysis)

L'une des principales avancées récentes concerne le développement du couplage CG/SMRI.

Dans ce cas, les composés sont dans un premier temps séparés par CG et transformés en CO₂ puis analysés de manière à obtenir les ratios isotopiques propres à chaque composé séparé par CG.

Une application classique du couplage CG/SMRI concerne l'analyse de la composition isotopique du carbone des n-alcanes individuels, des BTEX et du MTBE.

Néanmoins, un récent développement de la technique concerne sa capacité à déterminer les ratios H/D des composés individuels.

4.8.4. Avantages et limites de la méthode isotopique

L'analyse des isotopes stables peut fournir des informations utiles pour la corrélation des produits pétroliers légers, notamment dans les cas où ceux-ci sont fortement dégradés car ils ne possèdent pas ou peu de biomarqueurs.

Tous les analyseurs classiques utilisés en spectrométrie de masse (quadripôle, trappe d'ion, temps de vol, ...) sont capables de mesurer des abondances isotopiques. Mais la singularité de la SMRI réside dans la haute précision et la grande exactitude avec laquelle ces rapports sont déterminés. Seuls les détecteurs SMRI sont capables d'analyser les changements très fins des rapports isotopiques dans des échantillons naturels (Ehleringer *et al.*, 2008).

L'étude isotopique possède certaines limites d'utilisation. L'analyse isotopique est un outil très utile pour la corrélation/différenciation des sources d'hydrocarbures. Néanmoins, une contamination par un autre hydrocarbure biaise les résultats (Wang et Stout, 2007). En effet, l'analyse par SMRI détecte le CO₂ (ou le H₂) de chaque composé introduit après l'oxydation (ou réduction dans le cas de l'hydrogène). Il n'est par conséquent pas possible de vérifier à quelle molécule correspond un pic sauf par comparaison des temps de rétention avec de composés de référence. Les échantillons doivent donc tout d'abord être analysés par CG/SM pour vérifier une absence de pics éventuels qui peuvent co-éluer avec le pic d'intérêt.

En ce qui concerne l'analyse isotopique par CSIA, les études sont très souvent limitées par la sensibilité des appareils analytiques. En théorie, les quantités de l'élément à analyser sont de l'ordre de la nmol. Ainsi, 1 nmol de carbone et 8 nmol d'hydrogène pour chaque composé sont nécessaires pour mesurer avec précision les ratios isotopiques (Want et Stout, 2007). Dans le cas de l'analyse de composés organiques dans des matrices environnementales, des quantités deux ou trois fois supérieures sont requises pour assurer une mesure reproductible du rapport isotopique par CG-SMRI (Blessing *et al.*, 2012). La technique n'est donc applicable que pour des concentrations relativement importantes dans les eaux. Pour mesurer la composition isotopique de composés en faible concentration, comme on peut les retrouver en bordure de panache d'une contamination, des techniques d'extraction peuvent être appliquées. Parmi les plus efficaces on trouve le système «purge & trap» (P&T) et la micro-extraction sur phase solide (SPME).

De plus, la compréhension des phénomènes de fractionnement isotopique demande également de suivre en parallèle : le potentiel redox, la composition des gaz du sol (O_2 , CO_2 , CH_4), la composition chimique des eaux (pH, potentiel redox, ions majeurs, la spéciation du fer et du soufre...), et les concentrations des polluants ciblés (CG-DIF et CG-SM).

En compléments des méthodes d'analyses déjà existantes, l'utilisation des isotopes permet d'obtenir des réponses pertinentes quant à l'identification des sources de pollution.

4.9. ADAPTATION DES MÉTHODES D'ANALYSE DES HYDROCARBURES À LA FORENSIE ENVIRONNEMENTALE

Le Tableau 21 résume l'applicabilité des méthodes d'analyse décrites ci-dessus pour l'analyse des hydrocarbures.

| Méthode d'analyse | HT | Familles de composés | | Composés individuels | | | | Produits pétroliers | | | |
|---------------------------|----|----------------------|---|----------------------|------|------------------|--------------|---------------------|---------|--------|-------|
| | | Aromatiques | | HAP individuels | BTEX | Composés Soufrés | Biomarqueurs | Pétrole brut | Essence | Gazole | Fioul |
| | | Saturés | | | | | | | | | |
| Gravimétrie | X | - | - | - | - | - | - | X | - | - | X |
| Immunoessai | X | - | X | - | X | - | - | X | X | X | X |
| CCM | - | - | X | - | - | X | - | X | - | - | X |
| CG/DIF | X | X | X | - | - | - | X | X | X | X | X |
| CG/SM | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| CG/DPI | - | - | - | X | X | - | - | X | X | X | X |
| CG/DPF | | | | | | | | | | | |
| CG/DEA | - | - | - | - | - | X | - | X | X | X | X |
| CG/DCS | | | | | | | | | | | |
| CG/DMS | | | | | | | | | | | |
| CG x CG | X | X | X | X | X | X | - | X | X | X | X |
| Cl (UV et Fluorimétrie) | - | - | X | X | X | - | - | X | X | X | X |
| SMRI | X | - | - | - | - | - | - | X | X | X | X |
| SMRI après fractionnement | - | X | X | - | - | - | - | X | - | - | X |
| CG/SMRI | - | - | - | X | X | - | - | X | X | X | X |

Tableau 21 : Applicabilité des méthodes d'analyses pour les hydrocarbures.

En général, les principaux composés cibles qui peuvent être nécessaires lors de la caractérisation du pétrole et de l'identification des sources de pétrole sont les suivants :

- les n-alcanes (C₈-C₄₀) et les isoprénoïdes pristane et phytane (dans certains cas, trois autres composés isoprénoïdes très abondants, les farnesanes, triméthyl-C₁₃, et norpristanes sont également inclus) ;
- les hydrocarbures volatils : les BTEX, les paraffines et isoparaffines volatiles, les naphènes et (principalement le cyclopentane et l'hexane-cyclo composés) ;
- les 16 HAP principaux de l'EPA et les HAPS, en particulier, les homologues alkylés (C₁-C₄) (c'est-à-dire le naphthalène, le phénanthrène, le dibenzothiophène, le fluorène, le chrysène). Ces HAP alkylés sont les éléments centraux lors de la caractérisation chimique et l'identification de déversement d'hydrocarbures ;
- les biomarqueurs terpane et stérane : ces composés résistants aux processus d'altération génèrent des informations de grande importance dans la caractérisation des contaminations ;
- la mesure des hydrocarbures totaux ;
- la détermination des ratios isotopiques.

Un autre groupe d'hydrocarbures potentiellement précieux pour l'identification des déversements d'huile est les HAP azotés et oxygénés. Ces hydrocarbures sont généralement présents dans les hydrocarbures à des concentrations relativement faibles par rapport aux HAP. Cependant, leur concentration augmente avec l'altération du fait de leur caractère bioréfractaire et persistant dans l'environnement. Le carbazole, la quinoléine et la pyridine ont été identifiés dans de nombreux pétroles bruts (Wang et Fingas, 2003). Ces composés peuvent fournir des indices importants sur les sources d'hydrocarbures. Contrairement aux HAP et aux biomarqueurs, l'utilisation des HAP azotés pour l'identification des sources est encore à ses balbutiements.

De nos jours, l'analyse des hydrocarbures s'appuie largement sur l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse. Ces méthodes se basent sur des méthodes EPA (Environmental Protection Agency, Agence pour la protection de l'environnement) américaine) modifiées pour être adaptées à l'analyse spécifique de composés du pétrole. Ces méthodes comprennent pour exemple :

- La méthode 8515B : *Non Halogenated Organics using GC/FID* qui décrit la méthode d'analyse des composés organiques par CG/DIF ;
- La méthode 8260B : *Volatile Organic Compounds by GC/MS* qui décrit la méthode d'analyse des composés organiques par CG/SM ;
- La méthode 8270C : *Semi Volatile Organic Compounds by GC/MS* qui décrit la méthode d'analyse des composés semi volatils par CG/SM.

Ces méthodes standards sont en effet des bases techniques très intéressantes pour la détermination de l'empreinte chimique des hydrocarbures. Cependant, plusieurs défis doivent être surmontés. En effet, ces méthodes ont été développées dans le but de mesurer des composés chimiques spécifiques (par exemple, les polluants chimiques prioritaires à l'instar des HAP de l'EPA). Ainsi, il existe des restrictions qui limitent l'efficacité de l'utilisation de ces méthodes dans une démarche de forensie environnementale (Douglas et Uhler, 1993). Pour exemple, des 160 polluants prioritaires listés par l'EPA, seuls 20 sont des hydrocarbures pétroliers qui peuvent être utilisés dans une démarche de forensie. Seulement la moitié de ces composés sont présents en quantité significative dans les produits pétroliers. Néanmoins, ces composés utilisés seuls ne suffisent pas. Ainsi, la

principale modification des méthodes EPA répertoriées ci-dessus à consister à élargir le catalogue des composés cibles à analyser.

Des modifications ont été publiées et sont très régulièrement mises à jour (Page *et al.*, 1988 ; Michel *et al.*, 1993 ; Page *et al.*, 1995 ; ASTM, 2000a ; ASTM, 2000b). Quelques-unes de ces méthodes sont répertoriées dans le Tableau 22.

| Méthode | Composés Cibles | Intérêt pour la forensie |
|---|--|--|
| Méthode EPA 8015B modifiée <i>Measurement of total petroleum hydrocarbon product identification screen and measurement of individual saturated alkanes by high resolution gas chromatography with flame ionization detection</i> | HT n-alcane et isoalcane de C ₈ à C ₄₄ | Détermination précise des HT Identification précise des fractions légères Evaluation du degré d'altération |
| Méthode EPA 8260B modifiée <i>Measurement of a broad range of volatile petroleum hydrocarbons by purge-and-trap and direct injection GC/MS</i> | Mesure des hydrocarbures entre C5 et C12 (paraffines, isoparaffines, aromatique, naphène, composés oxygénés, additifs) | Identification du produit Evaluation du degré d'altération |
| Méthode EPA 8270C modifiée <i>Measurement cyclic hydrocarbons, heteroatomic PAH and biomarker compounds by high resolution GC/MS by SIM</i> | Mesure des HAP, HAPS et HAPN, biomarqueurs | Identification et différenciation des produits Evaluation du degré d'altération |

Tableau 22 : Méthodes analytiques utiles pour l'investigation en forensie environnementale appliquée aux hydrocarbures.

5. Méthodes d'interprétation

L'identification des déversements d'hydrocarbures et leur datation s'appuient largement sur l'utilisation des méthodes CG/DIF et CG/SM. Les données fournies par ces deux méthodes sont utilisées pour comparer des échantillons d'un déversement avec des sources suspectées d'être impliquées dans la contamination.

Pour étudier l'empreinte chimique des hydrocarbures, les différents outils s'appuient sur les analyses par CG/DIF, CG/SM et sur l'analyse isotopique. Ces outils comprennent :

- la comparaison de profils chromatographiques ;
- l'utilisation des biomarqueurs et des HAP ;
- la comparaison de rapports caractéristiques de composés spécifiques (rapport des alcanes, des biomarqueurs, des HAP, des BTEX et des composés spécifiques) ;
- la comparaison des ratios isotopiques.

5.1. ANALYSE ET COMPARAISON DE PROFILS CHROMATOGRAPHIQUES OBTENUS PAR CG/DIF

5.1.1. Objectif : caractériser la nature de l'hydrocarbure analysé

L'analyse par CG/DIF va permettre d'obtenir les profils chromatographiques du produit analysé. Chaque coupe pétrolière présente des profils chromatographiques globaux aisément différenciables car elles contiennent des fractions différentes d'hydrocarbures paraffiniques, naphténiques ou aromatiques. La distribution des hydrocarbures peut être directement reliée à ces coupes. Le chromatogramme de l'échantillon obtenu par CG/DIF est alors comparé visuellement à ceux d'étalons de référence (Figure 15).

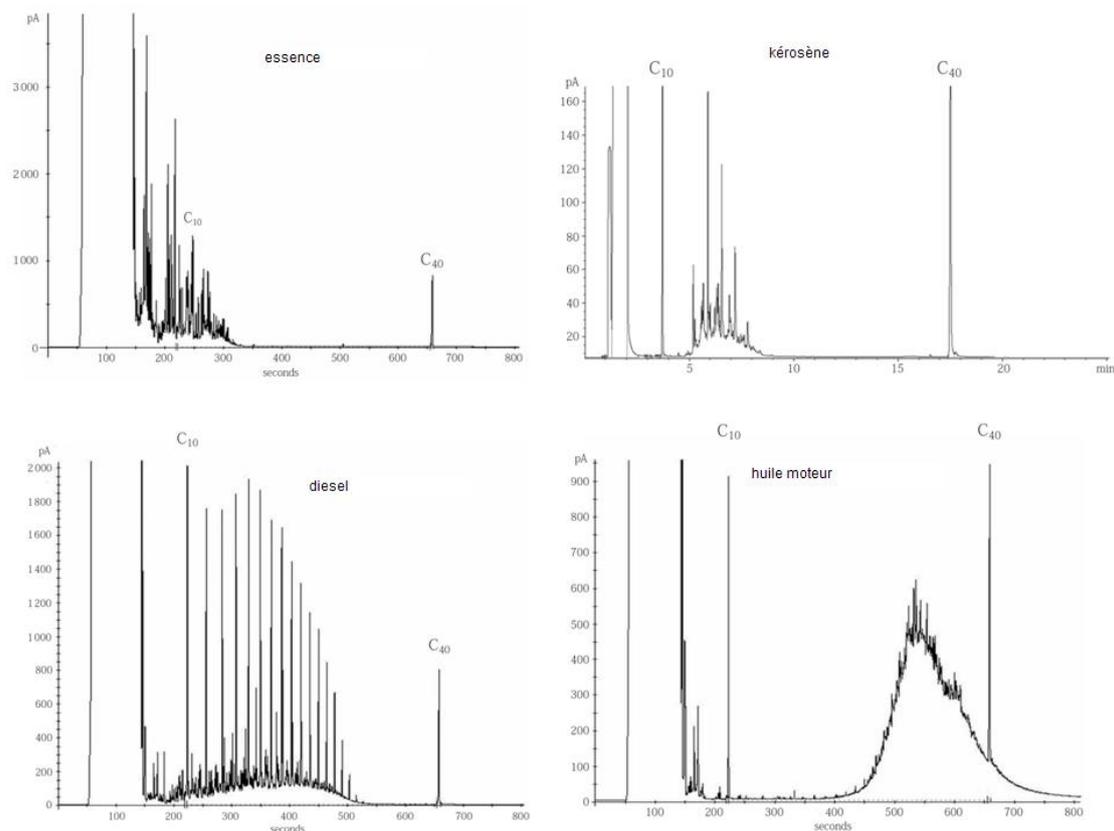


Figure 15 : Profils chromatographiques de différentes coupes pétrolières obtenus par CG-DIF (Hessen, 2005).

Il est également possible de caractériser un mélange avec la même démarche en comparant les chromatogrammes des différents produits pétroliers (Figure 16).

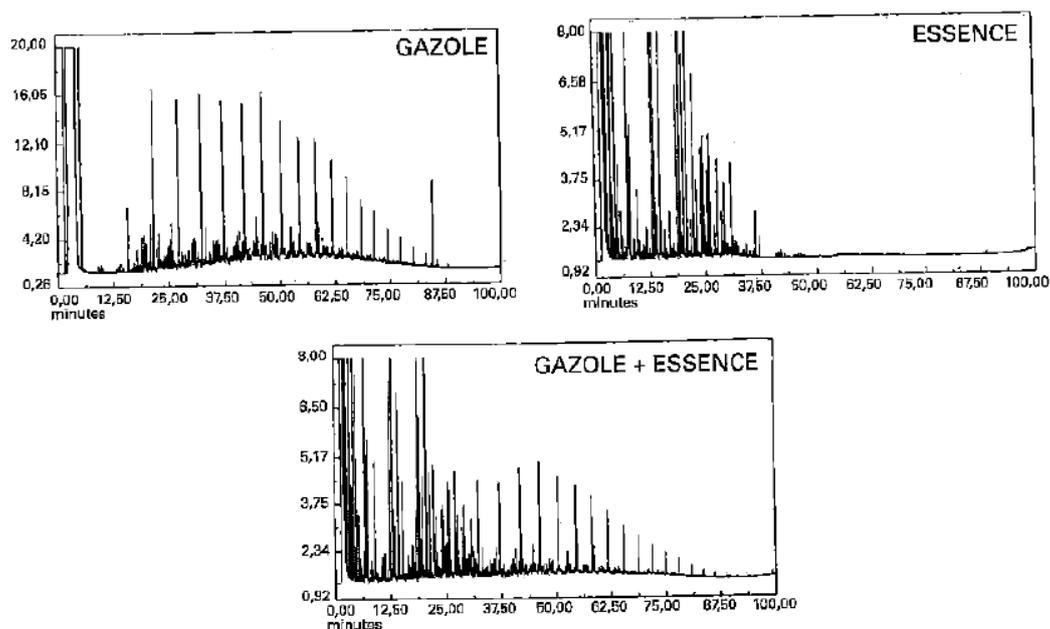


Figure 16 : Profils chromatographiques de différents produits pétroliers et d'un mélange d'hydrocarbures pétroliers (Bocard, 2006).

L'analyse par CG/DIF permet par ailleurs d'obtenir les profils chromatographiques des fractions « saturé » et « aromatiques » du produit analysé. Ces profils peuvent aussi être utilisés en complément des profils chromatographiques globaux pour distinguer deux produits pétroliers comme l'illustre les exemples du fioul « Erika » et du fioul « Prestige » (Figure 17). Les profils chromatographiques de fractions sont obtenus après une séparation par chromatographie liquide du mélange d'hydrocarbures à analyser. Cette séparation permet alors de distinguer les fractions « saturés » et les fractions « aromatiques ». L'analyse par CG est ensuite réalisée pour la fraction d'intérêt.

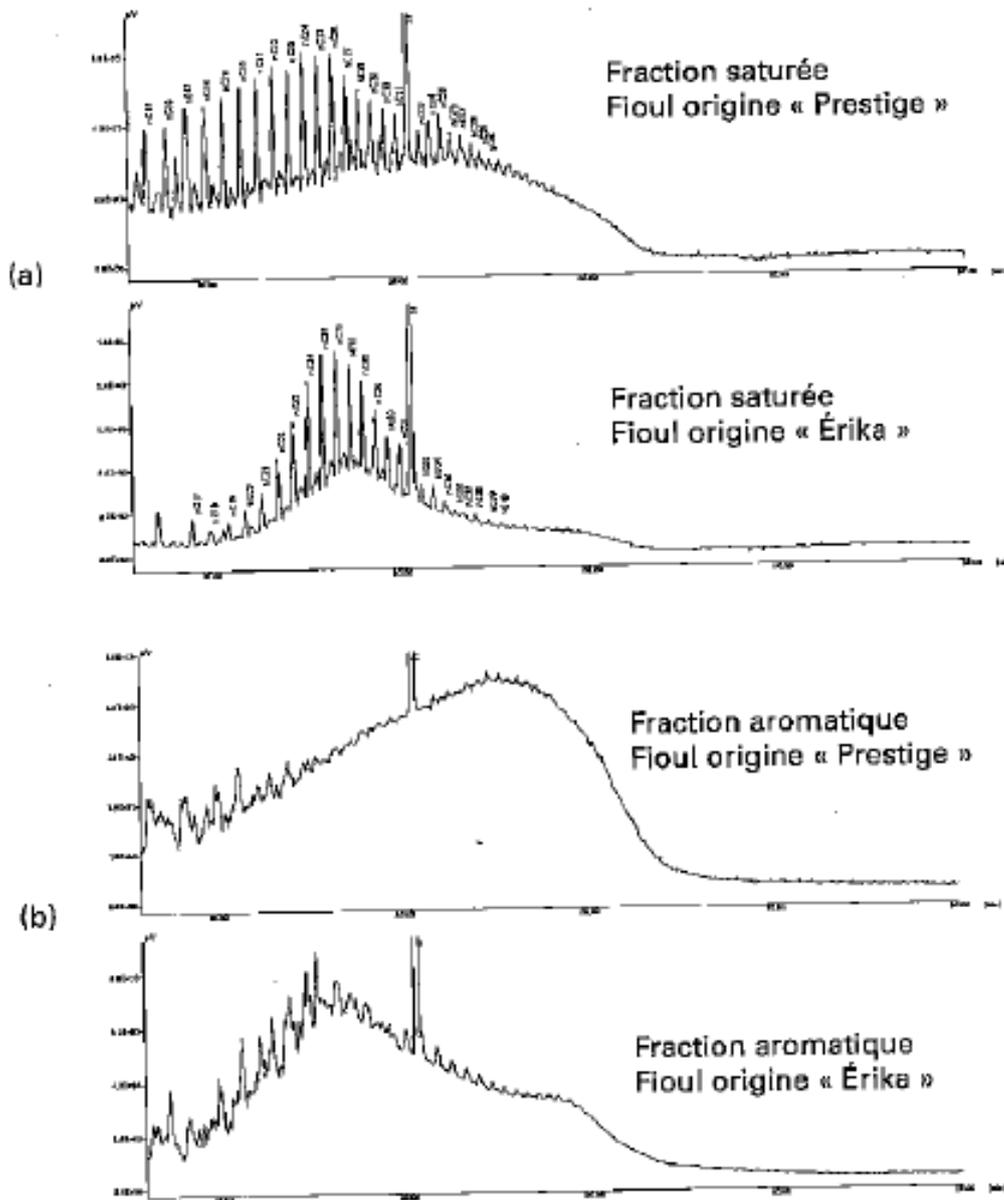


Figure 17 : Profils chromatographiques des fraction Saturés et Aromatiques des fiouls Erika et Prestige (Bocard, 2006).

Les chromatogrammes obtenus par CG/DIF permettent donc d'identifier avec précision la nature du produit pétrolier analysé à condition que l'échantillon ne soit pas sévèrement dégradé. Néanmoins, la différenciation entre deux produits de même nature reste envisageable.

Lorsque le profil chromatographique global est obtenu, la technique CG/DIF permet aussi de quantifier la pollution, en réalisant l'étalonnage à partir de l'étalon commercialisé ou du mélange de référence fourni. L'ensemble du chromatogramme est intégré, entre deux bornes de référence, et l'aire est comparée à celle de la calibration pour calculer la quantité de produit pétrolier contenu dans l'échantillon de sol ou d'eau analysé.

Néanmoins, rappelons que cette méthode basée sur la détermination des HT, peut dans certains cas surestimer ce dernier en raison de la détection de composés non pétroliers.

5.1.2. Objectif : distinguer différentes sources d'hydrocarbures de même nature

La composition d'un produit pétrolier varie selon son origine et cette caractéristique peut être facilement identifiée par l'analyse des profils chromatographiques obtenus par CG/DIF. Ainsi, dans un même intervalle de distillation, il est possible de distinguer les profils chromatographiques de produits de même nature comme par exemple différents gazoles (Figure 18).

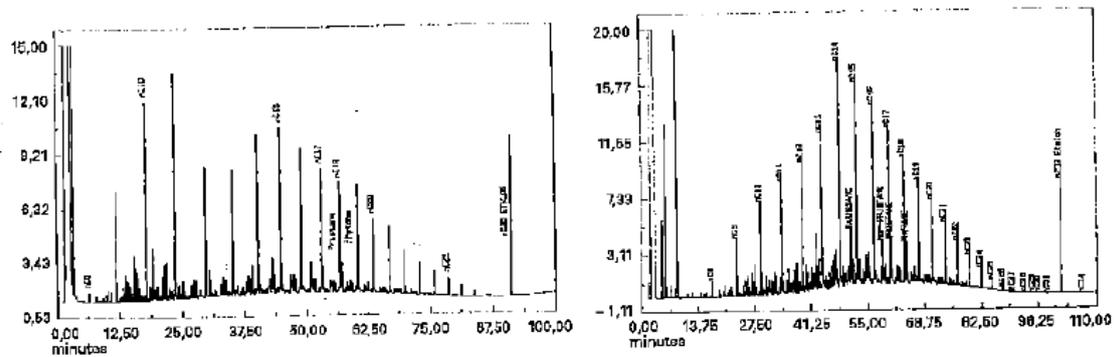


Figure 18 : Profils chromatographiques de deux gazoles avec une distribution différentes sur le même intervalle de distillation (Bocard, 2006).

5.1.3. Objectif : caractériser l'état de dégradation du produit pétrolier déversé

L'étude des profils chromatographiques globaux obtenus par CG/DIF permet également de différencier une pollution récente d'une pollution ancienne.

Les profils permettent de caractériser l'état de vieillissement des hydrocarbures légers par évaporation : les hydrocarbures les plus légers du carburant se seront effectivement volatilisés et seront donc absents du profil chromatographique. On pourra alors, par analyse du chromatogramme, suspecter une contamination ancienne. Par ailleurs, les hydrocarbures à longue chaîne se dégradent rapidement en de plus petites molécules ; ce qui a pour effet de déplacer les pics vers la gauche du chromatogramme puisque ces molécules ont un point d'ébullition plus bas. On observe alors une enveloppe mal résolue, ou de forme patatoïde (UCM, Unresolved Complex Mixture), sur le chromatogramme. La Figure 19 montre l'exemple du diesel.

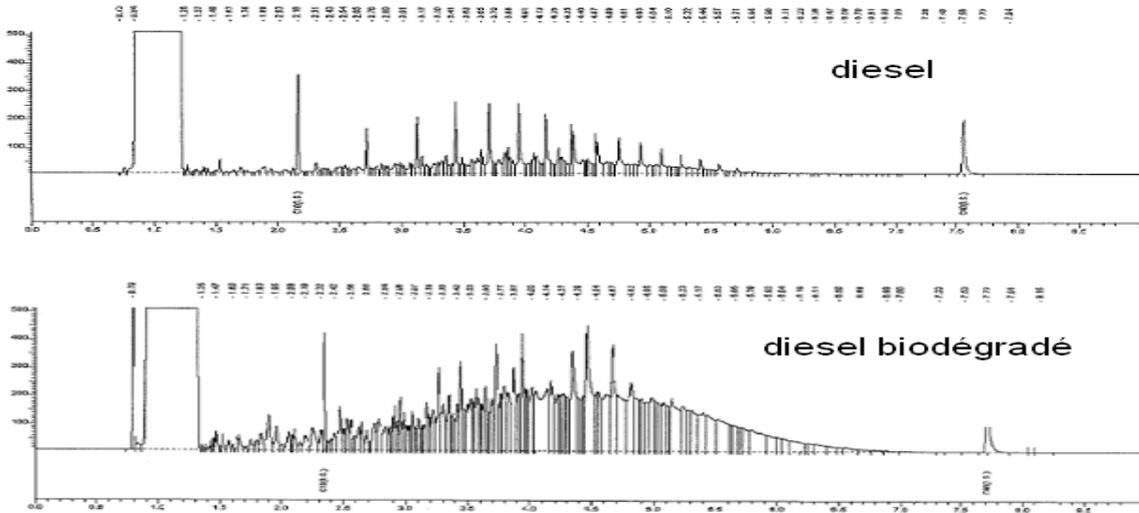


Figure 19 : Profils chromatographiques d'un diesel et d'un diesel biodégradé, obtenus par CG/DIF (Oudijk, 2007).

Les profils peuvent considérablement évoluer lors de la dégradation. La Figure 20 montre la disparition des composés légers, la formation de composés responsables de la croissance de l'enveloppe non résolue et l'apparition croissante d'autres composés plus lourds (à droite du chromatogramme) qui constituent les biomarqueurs récalcitrants, au cours des étapes successives de biodégradation d'une huile.

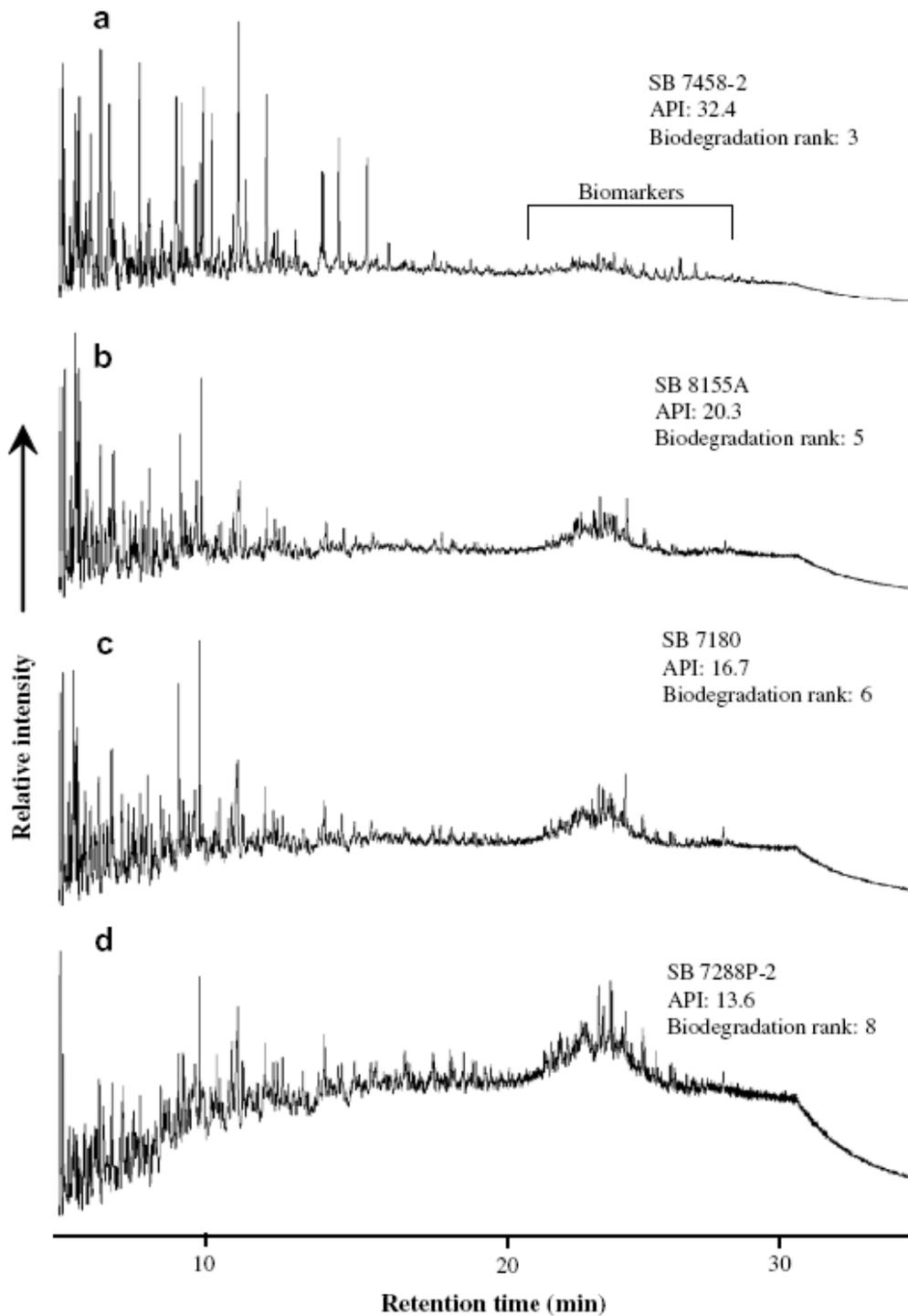


Figure 20 : Profils chromatographiques obtenus en CG/DIF d'échantillons d'huile au cours d'étapes de biodégradation croissante (a à d) (Wei et al., 2007).

La mise en évidence de ces biomarqueurs permet d'estimer la dégradation du produit pétrolier analysé.

La modification importante du profil chromatographique rend parfois difficile et ambiguë l'identification d'une source ou d'un degré de maturité : les produits pétroliers matures partiellement biodégradés ressemblent souvent à des huiles de faible maturité en composition. L'analyse des profils globaux ne suffit alors pas.

Dans certains cas, la comparaison visuelle des chromatogrammes d'un échantillon d'hydrocarbure déversé d'origine inconnue à ceux des sources candidates permet de répondre aux questions posées par la forensie environnementale. Cependant, lorsque la corrélation ou la distinction entre les chromatogrammes d'un échantillon d'hydrocarbure déversé d'origine inconnue et ceux des sources candidates n'est pas aisément identifiée, ou lorsque l'altération du produit pétrolier est trop importante, une analyse quantitative des biomarqueurs et des HAP doit être effectuée. D'autres méthodes que la CG/DIF sont alors plus efficaces pour une caractérisation plus précise des hydrocarbures ; c'est notamment le cas de la CG/SM.

5.2. UTILISATION DES HAP

Les HAP sont multisources et omniprésents dans l'environnement. L'analyse des fractions « aromatiques » peut être réalisée de manière plus précise que la CG/DIF par utilisation de la CG/SM.

Du fait de leur faible concentration dans les produits pétroliers, la résolution de la CG/DIF ne permet pas une quantification précise des HAP. L'intérêt de la CG/SM réside dans le fait que celle-ci peut détecter de manière spécifique les HAP par la détection des masses caractéristiques.

5.2.1. Objectif : distinguer deux sources d'hydrocarbures

Les produits pétroliers de différentes origines présentent des distributions en HAP variées. Ainsi, l'analyse de la distribution des HAP est une technique très efficace pour les identifier. Par ailleurs, pour deux produits de même nature, la distinction est aisément réalisée. Ce caractère unique, associé à une résistance particulière à la dégradation, font des HAP une source d'informations utile en forensie environnementale pour l'identification d'un produit pétrolier.

Les profils de distribution des HAP sont alors obtenus par CG/SM. Néanmoins, ces profils sont présentés de manière générale sous forme d'histogramme qui représente la concentration relative ou absolue en analyte.

Les profils de distribution des HAP sont alors utilisés pour comparer deux hydrocarbures et le cas échéant corréler/différencier des sources d'hydrocarbures (Figure 21).

Teneur relative
par rapport
à C3D

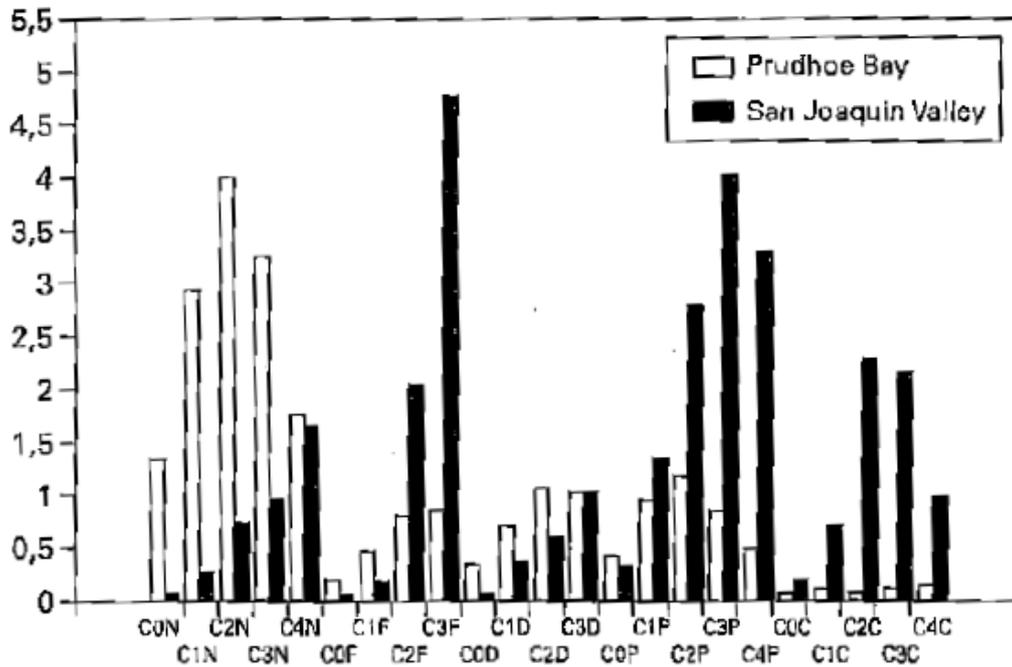


Figure 21 : Empreintes HAP de deux pétroles bruts (Bocard, 2006).

Par ailleurs, l'une des problématiques les plus étudiées en forensie environnementale est la distinction des HAP pétrogéniques des HAP pyrogéniques (issus de la combustion). Ces deux sources de HAP se distinguent dans la composition en HAP alkylés. En effet, la concentration des HAP présents dans les produits pétroliers montre une distribution en forme de cloche en raison de l'abondance plus significative des HAP alkylés avec un éthyle (C₂) et/ou un propyle (C₃) (Figure 22). En revanche, les HAP pyrogéniques se distinguent par la forte abondance de HAP non alkylés et ne présentent pas cette cloche caractéristique des produits pétroliers (Figure 23). Ainsi, l'analyse de la distribution des HAP par GC/SM permet de distinguer les HAP d'origine pétrolière de ceux d'origine pyrogénique.

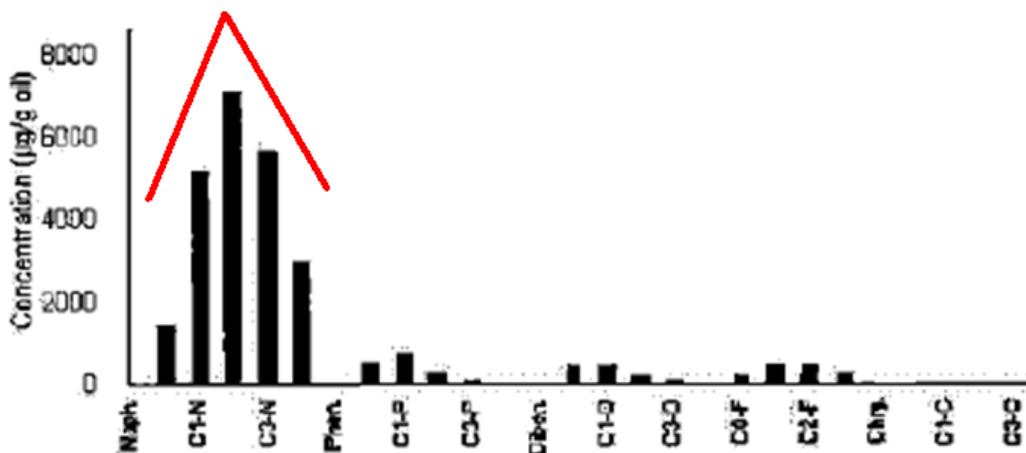


Figure 22 : distribution des HAP dans un diesel (Wang et Fingas, 2003).

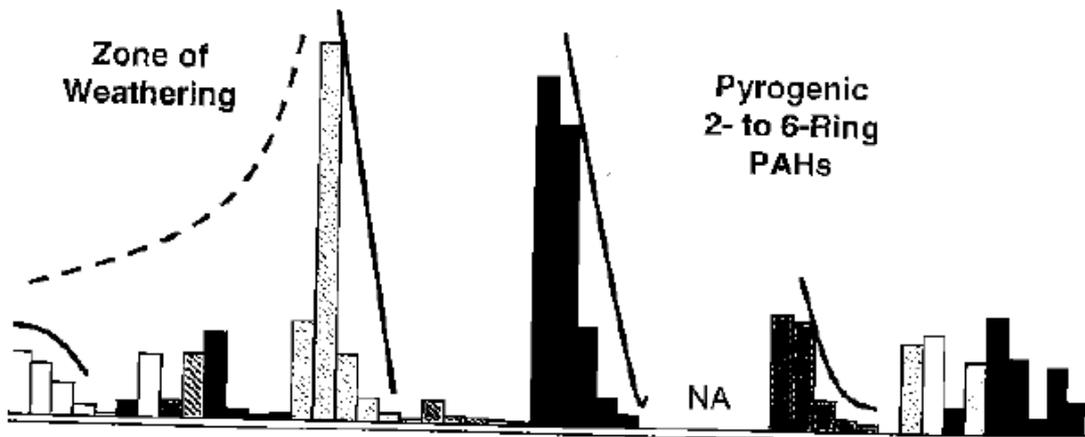


Figure 23 : Distribution des HAP pyrogéniques (Douglas et al., 2007).

5.2.2. Objectif : caractériser l'état de dégradation du produit pétrolier

L'état de dégradation peut être estimé à partir du diagramme de distribution des HAP obtenu par le couplage CG/SM. En effet, sur ce diagramme, on pourra distinguer :

- une quasi disparition de la plupart des HAP entre 2 et 3 cycles (Douglas *et al.*, 2007) ;
- une distribution $C_0 < C_1 < C_2 < C_3$ plus prononcée pour les produits fortement altérés (Wang et Fingas, 2003).

L'analyse de la distribution des HAP est un outil précieux en forensie environnementale. Cependant, un fort degré d'altération du pétrole entraîne une modification dans la distribution des HAP (solubilité et biodégradabilité des molécules les plus légères). Par ailleurs, en cas de combustion, le pétrole produit des HAP lourds non alkylés qui entraînent une modification de l'empreinte chimique. Ainsi, l'analyse de la distribution des HAP reste un outil supplémentaire pour la différenciation entre différentes sources de pétrole mais ne peut constituer à elle seule une preuve suffisante.

L'empreinte chimique des HAP est souvent complétée par l'analyse des biomarqueurs afin de fournir une preuve supplémentaire pour répondre aux enjeux posés par la forensie environnementale.

5.3. UTILISATION DES BIOMARQUEURS

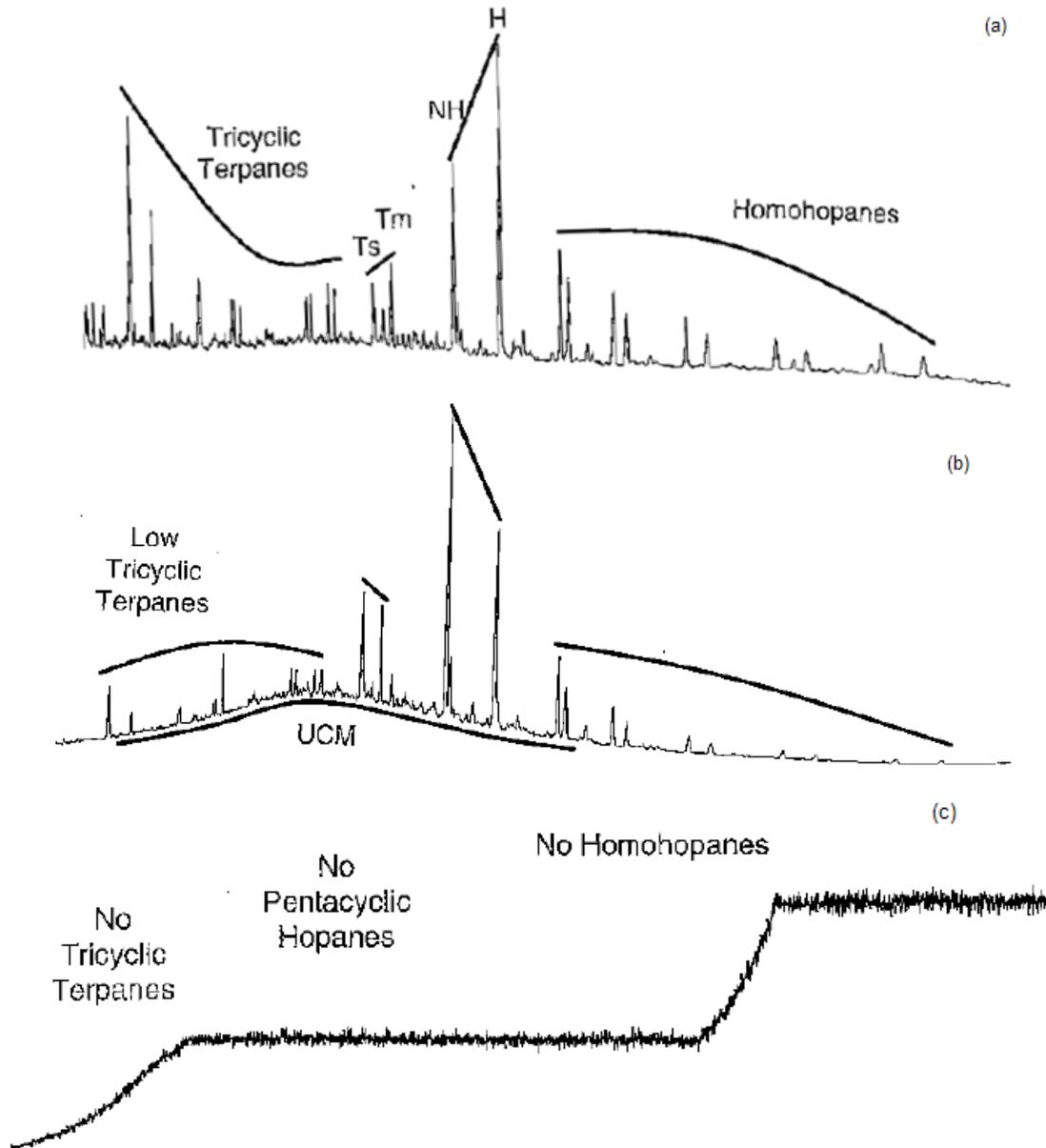
5.3.1. Objectif : distinguer différentes sources d'hydrocarbures

Chaque coupe pétrolière présente une composition différente en biomarqueurs selon son origine. Ce caractère unique, associé à une résistance particulière à la dégradation, font de ces composés une source d'informations utile en forensie environnementale pour l'identification d'un produit pétrolier. L'utilisation des biomarqueurs permet de différencier les origines d'hydrocarbures lourds et ce même lorsque le produit a été altéré et a perdu une partie de ces constituants.

Certains biomarqueurs tels que les phytane et pristane peuvent être identifiés aisément par CG/DIF lorsque les chromatogrammes sont bien résolus. Néanmoins, pour les autres biomarqueurs, du fait de leur nature (alcane cycliques majoritairement) et de leur relativement faible concentration dans les mélanges d'hydrocarbures pétroliers, la résolution de la CG/DIF ne permet pas une détection satisfaisante. L'intérêt de la CG/SM réside dans

le fait que celle-ci peut détecter de manière spécifique les biomarqueurs par la détection des masses caractéristiques.

La figure suivante présente les chromatogrammes obtenus par CG/SM après la recherche des biomarqueurs. Comme l'illustre la figure, un pétrole brut se caractérise par une forte proportion en hopanes alors que les produits légers type essence ou GPL ne possèdent pas de biomarqueurs car les hydrocarbures les composants ne dépassent pas 10 atomes de carbone. À partir de la recherche et l'identification de certains biomarqueurs, il est possible de déterminer la nature du produit pétrolier analysé.



Les terpanes et les stéranes sont les biomarqueurs communément rencontrés dans les produits pétroliers. Néanmoins, parfois, les conditions géologiques de formation du pétrole brut sont telles que certains biomarqueurs spécifiques existent seulement dans certains pétroles bruts et peuvent ainsi être utilisés en tant que marqueurs. La présence de biomarqueurs rares (methylhopane, 18 α (H)-oléane...) montre l'affiliation à un pétrole brut.

Leur détection par CG/SM permet de définir les origines de l'hydrocarbure analysé et distinguer deux sources d'hydrocarbures (Wang et Christensen, 2006).

Les HAP et les biomarqueurs sont des composés qui peuvent fournir des informations excellentes pour un investigateur en forensie environnementale. La recherche des HAP et biomarqueurs reste néanmoins limitée dans le cas d'une contamination par des composés légers tels que les essences. Toutefois, l'analyse des additifs représente un atout qui peut être utilisé.

5.4. UTILISATION DES ADDITIFS ET COLORANTS

Comme décrit précédemment, différents types d'additifs ont été utilisés pour augmenter l'indice d'octane des essences : les additifs au plomb, désormais interdits d'utilisation, et les additifs oxygénés.

L'utilisation des additifs en forensie environnementale vise principalement à la distinction entre des sources de produits pétroliers légers : les additifs ajoutés aux carburants sont généralement différents d'une fraction à l'autre. Toutefois, les additifs ajoutés aux carburants voient leur teneur évoluer avec la réglementation. Cette information peut permettre, dans certains cas, d'estimer la datation d'un déversement.

Du fait de leur solubilité dans l'eau, la durée de vie des additifs est limitée. Ainsi, il est plus intéressant dans une démarche de forensie d'analyser leur présence/absence dans une phase pure de produit pétrolier.

Du fait des faibles teneurs qui peuvent être rencontrées, l'analyse des additifs est réalisée par CG/SM en mode SIM. Les masses caractéristiques primaires et secondaires des additifs au plomb sont répertoriés dans le tableau Tableau 23.

| Composé | Ion primaire m/z | Ion secondaire m/z |
|---------------------------|------------------|--------------------|
| Tetraméthyle de plomb | 253 | 223 |
| Triméthyle de plomb | 253 | 223 |
| Diméthyléthyle de plomb | 267 | 223 |
| Méthyletriéthyle de plomb | 281 | 223 |
| Tétraéthyle de plomb | 295 | 237 |

Tableau 23 : Masses caractéristiques des additifs au plomb à rechercher par CG/SM (Douglas et al., 2007).

5.4.1. Objectif : distinguer deux sources d'hydrocarbures

a) Additifs au plomb (essence)

La distribution des additifs au plomb contenus dans une essence peut être exploitée pour déterminer une corrélation entre deux sources d'essence.

L'analyse quantitative permet d'obtenir des profils en additifs au plomb selon chaque essence comme le montre la figure suivante.

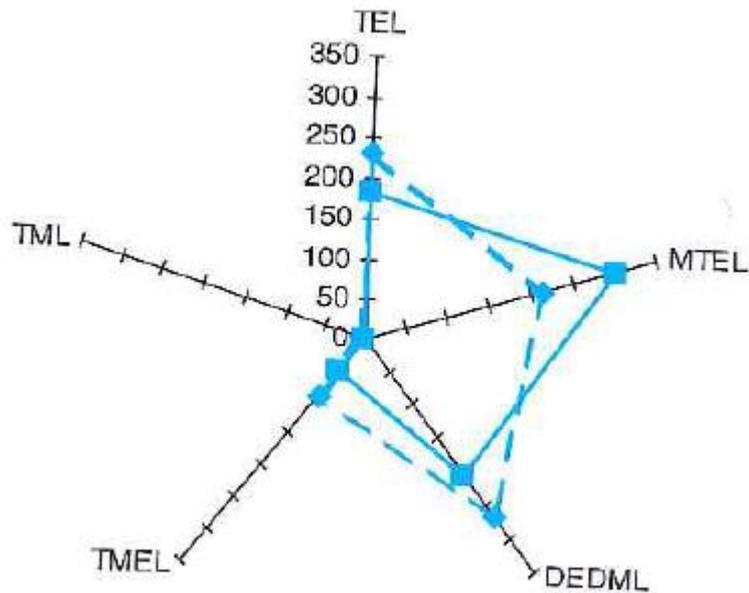


Figure 25 : Distribution des additifs au plomb dans deux essences distinctes.
TML : Tetraméthyle de plomb, TMEL : Triméthyl de plomb, DMDL : Diméthyléthyle de plomb ;
MTEL : Méthyletriéthyle de plomb et TEL : Tetraéthyle de plomb (Douglas et al., 2007).

D'après la Figure 25, les deux échantillons analysés ont une composition en termes d'additifs différente. Ils proviennent donc de deux échantillons d'essence différents.

L'analyse des additifs au plomb ne représente plus d'intérêt pour les pollutions récentes du fait de leur interdiction d'utilisation. De nos jours, les additifs oxygénés ont remplacé les additifs au plomb.

b) Colorants (gazole vs fioul domestique)

L'HPLC peut venir en appui à la CG/SM pour la distinction du fioul et du gazole (Martelain, 2010). Ces deux composés sont du type diesel toutefois, le seul facteur qui permette une distinction entre ces composés est la présence de colorant. En effet, pour des raisons de taxes, le fioul domestique contient des colorants dont la présence ne peut être déterminée que par HPLC. La Figure 26 présente les chromatogrammes de deux diesels. Ceux-ci sont identiques et ne montrent la présence d'aucun colorant. La Figure 27 présente un cas avec la présence de colorant.

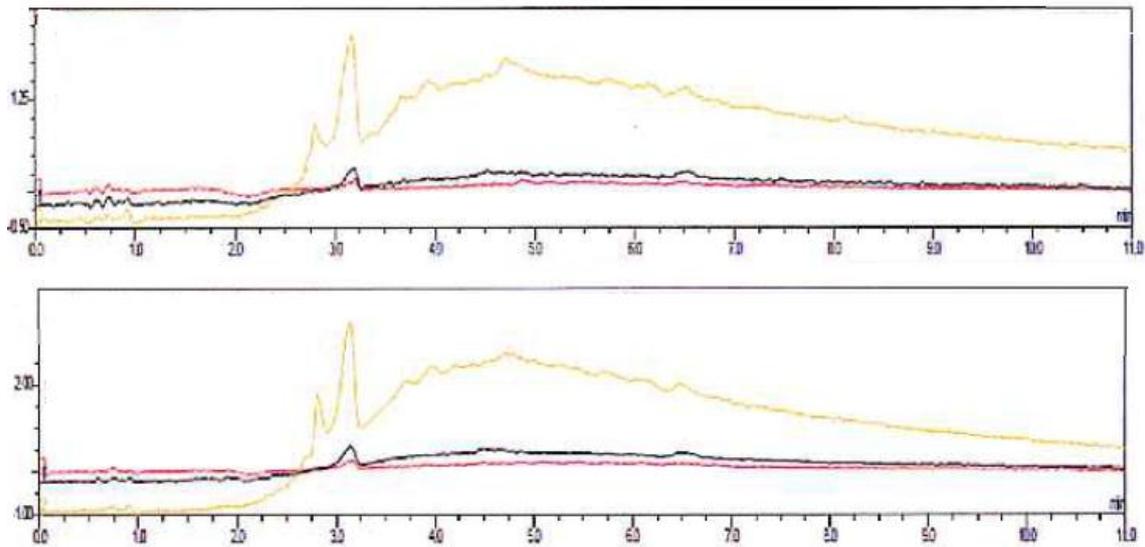


Figure 26 : Analyse par HPLC/UV de deux gazoles (Martelain, 2010).

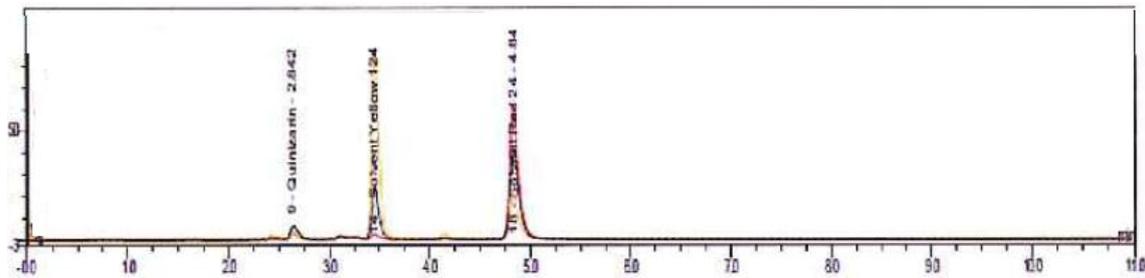


Figure 27 : Analyse par HPLC montrant les colorants du fioul (Martelain, 2010).

5.4.2. Objectif : caractériser l'état de vieillissement d'un hydrocarbure

La composition des additifs pétroliers a aussi évolué dans le temps.

Prenons l'exemple des additifs des essences (Figure 28). Le plomb a été ajouté pour ses propriétés antidétonantes. Avec l'interdiction de l'utilisation du plomb, des oxydants vont successivement être introduits : le MTBE, l'ETBE, le TAME, le DIPE, les alcools...

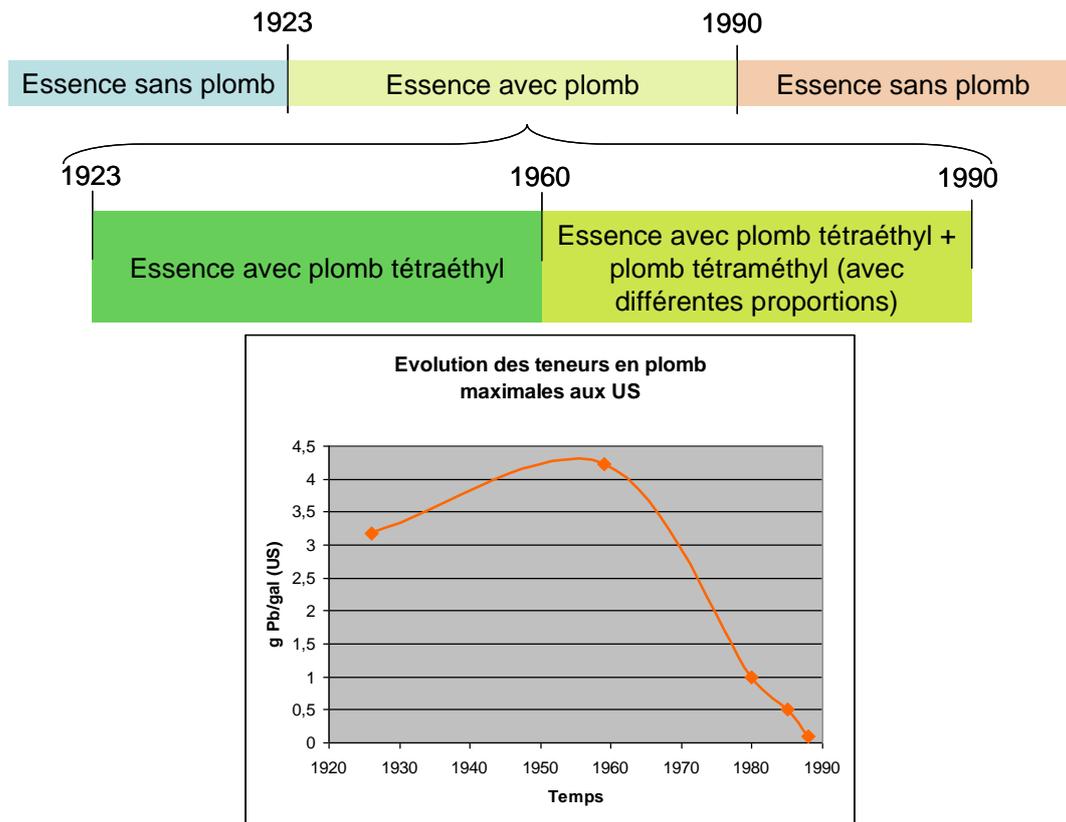


Figure 28 : Évolution de l'utilisation des additifs des essences (Gibbs, 1993 ; Gibbs, 1990).

Ainsi, en se basant sur la présence d'un composé et sa teneur, il est possible d'estimer l'âge d'un déversement.

5.5. COMPARAISON DES RAPPORTS CARACTÉRISTIQUES

En réponse à la nécessité d'identification des déversements de produits pétroliers, une variété de rapports caractéristiques, en particulier les ratios de composés de HAP et de biomarqueurs, a été proposée pour l'interprétation des données chimiques en matière d'identification des sources de pétrole et de surveillance de l'altération du produit déversé.

L'importance des informations fournies par les ratios dans les investigations en forensie environnementale est bien connue. En effet, alors que les concentrations peuvent être modifiées par certains facteurs (dilution...), les concentrations relatives présentent la particularité d'être indépendantes des conditions expérimentales et donc d'être plus stables. Ainsi, la comparaison des ratios permet d'appréhender plus directement les différences dans la distribution des composés entre différents échantillons.

Les ratios utilisés ici sont des rapports de concentrations entre deux composés. On distingue :

- les ratios constants quel que soit l'état de dégradation du pétrole : il s'agit notamment du rapport entre deux espèces stables dans le temps comme par exemple le rapport Pristane/Phytane (biomarqueurs). L'utilisation par comparaison de ce type de ratios permet d'identifier des produits pétroliers de même origine ;
- les ratios qui varient selon l'état de dégradation du pétrole : il s'agit de rapport entre une espèce facilement dégradable et une autre espèce stable dans le temps comme par

exemple le rapport n-alcane/Phytane (alcane/biomarqueur). L'utilisation de ce type de rapports permet de dater un déversement d'hydrocarbures.

Les ratios visent alors plusieurs objectifs :

- identifier les hydrocarbures d'origines non pétrolières : dans un premier temps, si la présence d'un fond de pollution est soupçonnée, il peut être utile d'identifier si les hydrocarbures à analyser sont bien d'origine pétrolière ;
- différencier des sources d'hydrocarbures d'origines distinctes : une fois la pollution aux hydrocarbures pétroliers avérée, les ratios présentant une certaine stabilité face à l'altération vont pouvoir être utilisés pour comparer l'échantillon déversé à des sources potentielles et éventuellement détecter l'hydrocarbure à l'origine de la contamination ;
- dater le déversement de l'hydrocarbure à l'origine de la contamination : certains ratios qui évoluent selon le degré d'altération du produit pétrolier vont être utilisés pour dater le déversement.

Différentes espèces peuvent être utilisées pour établir ces ratios et permettre ainsi l'identification et la datation d'hydrocarbures impliqués dans une contamination. Parmi celles-ci on retrouve en majorité les n-alcane, les biomarqueurs et les HAP soufrés.

Les HAP et les biomarqueurs vont être identifiés par CG/DIF pour certains (isoprénoïdes tels que le pristane et le phytane) et par CG/SM pour d'autres (stérane, terpane et HAP) puis quantifiés précisément afin de déterminer les rapports caractéristiques. Les ratios les plus couramment utilisés sont indiqués dans le Tableau 24. On distingue des indices basés sur :

- les isoprènes : rapport des alcanes en n-C₁₇/pristane, rapport des alcanes en n-C₁₈/Phytane, rapport Pristane/Phytane ;
- les composés aromatiques ;
- les stérane et triterpanes.

| <i>Bulk Indices</i> | <i>PAH Indices</i> | <i>Biomarker Indices</i> |
|--|---|---|
| Isoprenoid Indices | % Ring Number | Sterane Indices |
| norpristane/pristane | %[2-ring PAH/Σtotal PAH] | %[C ₂₇ βα diasterane (S/S+R)] |
| n-C ₁₇ /pristane | %[3-ring PAH/Σtotal PAH] | %[C ₂₉ ααα steranes (S/S+R)] |
| n-C ₁₉ /phytane | %[4- to 6-ring PAH/Σtotal PAH] | %[C ₂₉ αββ(R+S)/total C ₂₉ steranes] |
| Pristane/Phytane | %[S-PAH/Σtotal PAH] | %[C ₂₇ αββ/C ₂₇ -C ₂₉ αββ] |
| Boil Range Indices | Methyl-Phenanthrene Indices | %[C ₂₉ αββ/C ₂₇ -C ₂₉ αββ] |
| n-C ₁₈ /n-C ₂₀ | MPI 1 = 1.5(2MP + 3MP)/(P + 1MP + 9MP) | %[C ₂₉ αββ/C ₂₇ -C ₂₉ αββ] |
| %[ΣTPHC ₁₀ -C ₂₉ /ΣTPHC ₁₀ -C ₄₄] | MPI 2 = 3(2MP)/(P + 1MP + 9MP) | Triterpane Indices |
| CPI (odd C ₂₃₋₃₇ /(even C ₂₆₋₃₄) alkanes | MPR = 2MP/1MP | C ₂₇ +C ₂₈ /C ₂₈ +C ₂₉ tricyclics |
| | Dibenzothiophene Source Indices | C ₂₈ +C ₂₉ tricyclics/Hopane |
| | MDR = 4MDBT/1MDBT | T ₁ /Hopane |
| | DBT/P (Dibenzothiophene/Phenanthrene) | Moretane/Hopane |
| | D/P | BNH/Hop (28,30-bisnorhopane/Hopane) |
| | D2/P2 | 25NH/Hop (25-norhopane/Hopane) |
| | D3/P3 | BNH + 25NH/Hopane |
| | Naphthobenzothiophene Source Indices | Nor/Hop (Norhopane/Hopane) |
| | NBT2/C1 | Ol/Hop (Oleanane/Hopane) |
| | NBT3/C2 | C ₂₉ αβ/C ₂₉ T ₁ Hopane |
| | Retene/Total C4-phenanthrenes | %[C ₃₁ Hopane (S/S+R)] |
| | %[Retene/P4] | %[C ₃₂ Hopane (S/S+R)] |
| | Chrysene Profile | %[C ₃₅ Hopanes/ΣC ₃₀ -C ₃₃ Hopanes] |
| | %[C0/Chrysene total] | Hopane/C ₂₉ ααα 20R Sterane |
| | %[C1/Chrysene total] | C ₂₈ tricyclic/C ₂₆ (S+R) tricyclics |
| | %[C2/Chrysene total] | Ts/Tm |
| | %[C3/Chrysene total] | Triaromatic Sterane (TAS) Source Indices |
| | %[C4/Chrysene total] | C ₂₈ ,20S TAS/C ₂₈ ,20R TAS |
| | Miscellaneous PAH Source Indices | C ₂₈ ,20R+C ₂₇ ,20S TAS/C ₂₇ ,20R TAS |
| | FL/PY (BBF + BKF)/BAP | Hop/C ₂₈ ,20S TAS |
| | BBF+BKF/C C/FP1 | |
| | PER/C IP/GHI | |
| | BBF/BKF PER/BAP | |
| | BF/FP1 BKF/BAP | |
| | BBF/BAP BEP/BAP | |
| | BA/C | |

Tableau 24 : Liste des indices basés sur les rapports des composés isoprénoides, les HAP et les biomarqueurs utilisés pour identifier les échantillons de produits pétroliers (Wang et Stout, 2007).

Il faut noter l'intérêt de comparer les ratios sur un certain nombre de rapports caractéristiques.

5.5.1. Rapports des alcanes

a) Objectif : identifier les hydrocarbures d'origine non pétrolière

Le CPI (Carbon Preference Index) se définit comme le rapport des concentrations en n-alcanes présentant un nombre impair de carbone sur ceux ayant un nombre pair de carbone. Les n-alcanes dérivant de sources pétrolières présentent une large distribution (sans prédominance des n-alcanes pairs ou impairs) et ont donc des valeurs de CPI proches de 1 (Bocard, 2006).

Au contraire, les hydrocarbures d'origines biogéniques (c'est-à-dire, issus de processus biologiques) du fait de la forte prédominance des paraffines de 21 à 33 atomes de carbone, présentent un CPI notablement supérieure à 1 (Bocard, 2006).

Le CPI permet donc de distinguer les hydrocarbures d'origine pétrolière des hydrocarbures d'autres sources.

5.5.2. Rapport des biomarqueurs

La plupart des biomarqueurs dans les échantillons déversés et dans les sources de produits pétroliers montrent peu ou pas de changement dans leurs ratios. Les ratios des biomarqueurs sont fréquemment utilisés comme indices pour l'identification, la corrélation et la différenciation des produits. Ces ratios comprennent l'emploi des isoprénoïdes, terpanes, stéranes, sesquiterpanes et diamandoides (Annexe 2, Annexe 3, Annexe 4 et Annexe 5).

Il est important de noter que tous les ratios répertoriés dans les tableaux en annexe ne sont pas appropriés à tous les types de déversement. Dans certains cas, il sera plus prudent d'inclure d'autres ratios et, dans d'autres cas, l'abondance de certains biomarqueurs sera trop faible pour obtenir des rapports fiables.

Si, suite aux chromatogrammes obtenus par CG/DIF, on a une idée du type de produits pétroliers à l'origine de la contamination, il reste envisageable d'appréhender certains rapports :

- pour le diesel, le kérosène et les huiles lubrifiantes on déterminera les ratios des sesquiterpanes (Annexe 2) ;
- pour le gasoil lourd on déterminera les ratios des sesquiterpanes bi-cycliques (Annexe 2), et des terpanes tri et tétra-cycliques (Annexe 3) ;
- pour le goudron on déterminera les ratios des terpanes di, tri, tétra et penta-cycliques (Annexe 3).

a) **Objectif : distinguer différentes sources d'hydrocarbures**

Le rapport Pristane (Pr)/Phytane (Ph) est très utile pour l'identification d'une source de pollution (Oudijk, 2012). En effet, ce rapport a la particularité d'être stable. Par comparaison des ratios Pr/Ph il est alors possible de distinguer deux sources d'hydrocarbures. Les concentrations en pristane et phytane peuvent être déterminées par CG/DIF lorsque les spectres sont bien résolus.

Néanmoins, en cas de dégradation sévère, le pristane et le phytane sont dégradés à leur tour et les ratios employant ces composés sont fortement altérés (Wang et Stout, 2007). Des études ont montré que les concentrations en terpanes et stéranes et les ratios correspondants restent constants même après une biodégradation importante, leur utilisation sera alors favorisée (Wang et Stout, 2007).

b) **Objectif : dater un déversement d'hydrocarbures**

Christensen et Larson (1993) ont montré que les effets de la dégradation biologique peuvent être évalués par les ratios n-heptadécane/Pristane ($n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$) ou n-octodécane/Phytane ($n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$). Il est ainsi possible d'estimer le temps écoulé depuis un déversement grâce à l'établissement d'une équation. Le principe est basé sur la biodégradation relativement rapide de l'alcane $n\text{-C}_{17}$ comparée à la relative stabilité dans le temps du pristane (ou phytane). Par ailleurs, du fait d'une solubilité similaire entre ces n-alcane et les isoprénoïdes (dont le pristane et le phytane), l'absence de n-alcane observée est le résultat de l'activité biologique et non de la solubilisation ou de l'adsorption.

L'équation de Christensen et Larson (pour un type de sol, une profondeur d'échantillonnage et une localisation géographique donnés) a une précision de ± 2 ans à 95 % de confiance. En effet, pour les 20 premières années suivant le déversement, une relation linéaire a été proposée :

$$T(\text{ans}) = - 8,4*(n-C_{17}/Pr) + 19,8$$

Une telle formule est à utiliser avec précaution. En effet :

- le ratio nC_{17}/Pr varie significativement dans les huiles selon leurs origines (2,1 à 2,5 pour du gasoil) ;
- la cinétique de biodégradation des hydrocarbures dans les sols dépend fortement de l'activité microbologique, de la présence suffisante d'oxygène, du type de sol...

La formule de Christensen et Larson étant développée pour certaines conditions, ces mêmes conditions ne sont pas forcément valables pour tous les sites pollués. De ce fait, les résultats obtenus ne peuvent être que des estimations de la dégradation.

Par ailleurs, il a été démontré que ces ratios peuvent légèrement sous-estimer le degré de la biodégradation car les isoprénoïdes sont eux même sujets à termes à une biodégradation.

D'autres biomarqueurs fortement résistants à la dégradation tels que certains hopanes (C_{30} $\alpha\beta$ hopane) peuvent être utilisés comme référence pour estimer le degré d'évolution d'un produit pétrolier. En effet, un produit pétrolier qui se dégrade voit la disparition de certains de ces composés (volatiles, biodégradables, lixiviables...). Ainsi, la concentration en hopane dans le produit pétrolier augmente à mesure de son vieillissement et cette variation permet de déterminer le degré de dégradation (P) d'un pétrole en utilisant la formule suivante (Wang et Stout, 2007) :

$$P(\%) = (1 - C_s/C_w) \times 100 \%$$

Où C_s et C_w sont les concentrations du biomarqueur (hopane) de la source et de l'échantillon dégradé respectivement.

À noter que, pour certains taux de dégradation très avancé, la formule montre ces limites d'utilisation car le biomarqueur de référence est lui-même dégradé.

Par ailleurs, la formule ne s'applique qu'aux produits pétroliers lourds tels que le pétrole brut ou les fiouls. En effet, les composés raffinés plus légers ne contiennent pas de hopanes à forte masse moléculaire. Néanmoins, l'utilisation de composés tels que les sesquiterpanes bicycliques et les HAP avec un fort taux d'alkylation (C_3 ou C_4 phénanthrène) peut être une alternative aux hopanes pour la datation.

5.5.3. Rapports des HAP

Plusieurs stratégies peuvent être adoptées pour identifier et différencier des sources d'hydrocarbures d'origine pétrolière d'une part, et caractériser le degré d'altération d'autre part.

Ces stratégies visent à exploiter les différences de résistance aux phénomènes d'altération des HAP, HAP alkylés et HAPS une fois l'hydrocarbure libéré dans l'environnement. Les HAP et HAP alkylés sont aisément identifiés par CG/SM. La mesure des HAPS peut aussi être réalisée par CG/SM ou alors effectuée par CG/DPF, CG/DEA, CG/DCS ou CG/DMS comme explicité plus haut dans le rapport.

Néanmoins, l'utilisation des isomères des HAP s'est récemment révélée en tant que source d'information utile pour l'identification des produits pétroliers. Identifiés par CG/SM, l'analyse des isomères des HAP requiert une précision analytique supérieure en raison des caractéristiques physico-chimiques proches entre les isomères.

a) Objectif : identifier les hydrocarbures d'origines non pétrolière (HAP pétrogéniques vs HAP pyrogéniques)

Pour appréhender l'origine pétrolière ou non d'hydrocarbures impliqués dans une contamination, l'indice pyrogénique a été établi.

L'indice pyrogénique a été défini pour permettre d'identifier les HAP issus de la combustion et pour différencier ces derniers des HAP pétroliers. Les HAP pyrogéniques et pétrogéniques peuvent se distinguer sur leur composition en HAP alkylés (Stout et Wang, 2008).

Cet indice exploite les différences dans la distribution des HAP alkylés. L'indice pyrogénique se définit comme étant le rapport de la concentration totale des HAP entre 3 et 6 cycles de la liste des 16 HAP prioritaires sur la concentration total des 5 HAP alkylés :

$$PI = \Sigma(3-6 \text{ cycles HAP prioritaires}) / \Sigma(5 \text{ cycles HAP alkylés})$$

Les produits pétroliers légers et la plupart des pétroles bruts présentent un indice pyrogénique inférieur à 0,01 alors que les hydrocarbures et fuels lourds ont un indice plus important (entre 0,01 et 0,05). Les valeurs de PI augmentent très fortement pour des HAP d'origine pyrogénique (0,8 à 2).

D'autres indices peuvent être utilisés pour caractériser l'origine pétrolière ou pyrolytique des HAP (Tableau 25).

| Rapports caractéristiques | Origine pyrolytique | Origine pétrolière |
|----------------------------------|---------------------|--------------------|
| HAP alkylés / HAP parents | <1 | >1 |
| Phénantrène / anthracène | <10 | >25 |
| Méthylphénantrène / phénanthrène | <1 | <6 |
| Benzo(e)pyrène / benzo(a)pyrène | >10 | Environ 2 |

Tableau 25 : Caractéristiques compositionnelles des HAP d'origine pétrolière et d'origine pyrolytique (Bocard, 2006).

Ces indices permettent de confirmer la contamination par un hydrocarbure d'origine pétrolière mais ne sont pas suffisants à eux seuls pour permettre la distinction entre deux sources d'hydrocarbure d'origine pétrolière.

b) Objectif : différencier des sources d'hydrocarbures pétroliers

Dans le cadre d'une pollution aux hydrocarbures pétroliers avérée, l'identification et la différenciation de plusieurs sources d'hydrocarbures d'origine pétrolière vont être contrôlées par l'utilisation de rapports qui auront montré une certaine stabilité face aux processus d'altération.

Hostettler *et al.* (1999) ont montré l'utilisation possible des ratios de deux des constituants les plus réfractaires des produits pétroliers pour la discrimination entre deux sources : rapport des stéranes triaromatiques sur les méthylchrysènes.

Les HAP soufrés peuvent être utilisés pour établir une preuve en matière de forensie environnementale pour l'identification de source. Les ratios des dibenzothiophènes (DBT) varient distinctement d'une source à l'autre (Wang et Stout, 2007). Ainsi, les ratios C₂-DBT/C₂-phénantrène et C₃-DBT/C₃-phénantrène restent constants quel que soit le degré d'altération. Ces deux rapports ont été largement utilisés pour l'identification et la différenciation de produits pétroliers d'origine différentes même lorsque ceux-ci sont

fortement dégradés (Brown et Boehm, 1993 ; Sauer, 1993 ; Bence et Burns, 1995 ; Page *et al.*, 1995 ; Bence *et al.*, 1996 ; Sauer, 1998).

Récemment, la recherche a été élargie et vise à utiliser les isomères pour l'identification des sources de produits pétroliers à l'origine d'une contamination. Par exemple, les isomères du C₁-dibenzothiophène (Fayad et Overton, 1995; Wang et Fingas, 1995b) sont présents dans tous les produits pétroliers à des concentrations relativement élevées et leur abondance relative varie de manière significative selon leur origine. Les isomères du C₃-dibenzothiophène représentent plus de 20 composés dans des proportions différentes. Ainsi, l'altération provoque peu de variation dans la distribution relative des isomères. Cette approche peut alors être utilisée pour l'identification de produits pétroliers de même origine.

c) **Objectif : dater un déversement d'hydrocarbures**

Pour caractériser des états de vieillissement, la méthode se base sur la persistance relative des HAP alkylés (phénanthrène, chrysène) et des dérivés alkylés du dibenzothiophène.

Ainsi, le degré d'altération d'un produit pétrolier peut être estimé par le rapport suivant (Douglas *et al.*, 2007) :

$$\Sigma \text{ HAP à deux et trois cycles} / \Sigma \text{ HAP à quatre à six cycles.}$$

En effet, les HAP à deux et trois cycles se dégradent plus facilement que les HAP avec plus de cycles.

Néanmoins, pour les hydrocarbures fortement dégradés, les ratios des HAP montrent leur limite. Les ratios des HAPS apparaissent alors plus appropriés pour caractériser une dégradation. On utilise couramment les ratios des isomères du méthyl-dibenzothiophène (1-MDBT, 2-MDBT, 3-MDBT et 4-MDBT). Il a été montré que la position de l'alkylation sur le HAP peut influencer la biodégradation des isomères. Les 2-MDBT et 3-MDBT sont biodégradés plus rapidement que le 4-MDBT. Le 1-MDBT est légèrement plus récalcitrant à la biodégradation que le 4-MDBT. Ainsi, lors d'une biodégradation, on observe une augmentation du rapport 1-MDBT/4-MDBT.

Un autre ratio communément utilisé est le ratio C₃-DBT/C₃-chrysène (Douglas *et al.*, 1996 ; Wang et Stout, 2007). Les chrysènes sont moins affectés par les processus de dégradation que le C₃-DBT. Ainsi, lors d'une dégradation, le ratio diminue.

5.5.4. Rapport des BTEX

a) **Objectif : distinguer différentes sources d'hydrocarbures**

Bien que le calcul de ratios de biomarqueurs soit impossible pour les essences du fait de l'absence de ces composés, Kaplan *et al.* (1996) et Kaplan (2003) ont décrit une méthode pour permettre la datation d'un déversement d'essence sur la base de l'utilisation des rapports des BTEX. Ce rapport BTEX est la somme de la concentration de benzène (B) et de toluène (T) divisée par la somme des concentrations d'éthylbenzène (E) et de xylène (X) (Kaplan *et al.*, 1996) :

$$Rb = \frac{B + T}{E + X}$$

Cette formule pourrait permettre d'identifier l'échantillon inconnu par rapport à une source candidate si l'échantillon n'a pas été trop dégradé. Les concentrations en BTEX seront alors déterminées au préalable de manière précise par CG/SM. Néanmoins, cette approche est particulièrement critiquée (Alvarez *et al.*, 2003) car celle-ci est valable uniquement pour des situations très particulières, rarement rencontrées.

b) Objectif : dater un déversement d'hydrocarbures

Ce ratio décroît avec le temps selon la loi exponentielle suivante :

$$Rb = 6,0 \exp(-0,308t)$$

Ainsi, si l'on connaît le rapport de la phase pure initiale, il est possible d'estimer la date de déversement de l'essence dans l'environnement. Le principal frein à la datation de la source est la difficulté de connaître le rapport de la phase pure au temps $t = 0$. Par ailleurs, la dégradation des BTEX est compliquée à évaluer. En effet, en milieu aérobie, les BTEX se dégradent tous mais avec des vitesses différentes. En milieu anaérobie, le Benzène se dégrade mal alors que les TEX se dégradent facilement.

5.5.5. Rapport des composés : paraffines, isoparaffines, aromatiques, naphthalènes, oléfines

Il est possible d'analyser les ratios des familles d'hydrocarbures volatils en identifiant et quantifiant les hydrocarbures de C_3 à C_{12} par purge and trap-CG/SM. Cette méthode dite « PIANO » donne de bons résultats avec des produits légers telles que les essences (lorsque le chromatogramme de l'échantillon est bien résolu). Les composés hydrocarbonés sont identifiés en 5 classes majeures (Kaplan *et al.*, 1997) :

- P : paraffines (ex : hexane) ;
- I : isoparaffines (ex : isooctane) ;
- A : aromatiques (ex : benzène) ;
- N : naphthalènes (ex : méthylcyclohexane) ;
- O : oléfines (ex : cis-2-hexène).

L'annexe 6 présente de manière détaillée les hydrocarbures pris en compte dans la méthode PIANO. Les résultats de l'analyse des composés de ces familles permettent de représenter un diagramme à 5 branches (cf. figure suivante). On obtient ainsi la signature spécifique du produit pétrolier. Par superposition de l'empreinte inconnue à celles des sources candidates, il est possible d'établir une (non)corrélation.

Cette technique comparative est assez efficace pour des essences récentes, mais montre ses limites pour des pollutions plus anciennes.

| Type de produit | Compositions en familles (en %) | | | | |
|-----------------|---------------------------------|--------------|---------|------------|--------------------------|
| | Paraffine | Isoparaffine | Oléfine | Aromatique | Isoparaffine Naphthalène |
| Essence | 8,29 | 31,1 | 18,66 | 30,49 | 2,92 |

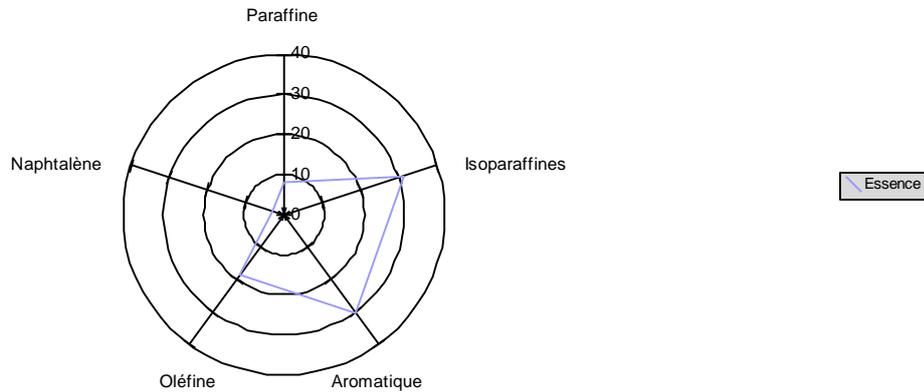


Figure 29 : Composition des familles d'hydrocarbures de 5 à 12 atomes de carbone contenus dans l'échantillon, identification et masse relative, et représentation de son empreinte « PIANO » ; essence commerciale européenne (Guibet, 1997a).

5.6. UTILISATION DES RATIOS ISOTOPIQUES

L'analyse des isotopes stables présentent de nombreuses applications en matière de forensie environnementale. Mais, dans la plupart des cas, elle doit être utilisée en conjonction avec d'autres méthodes analytiques (par exemple la CG/SM).

5.6.1. Objectif : distinguer différentes sources d'hydrocarbures

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour l'analyse des isotopes : la composition isotopique peut être déterminée pour le produit dans sa globalité, pour une famille de composés ou pour un composé individuel.

a) Valeur globale de ratios isotopiques

L'analyse isotopique du produit pétrolier dans sa globalité permet de distinguer différentes sources d'hydrocarbures par la comparaison des ratios isotopiques des échantillons analysés par SMRI (Tableau 26).

| Ech | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 9 | 10 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\delta^{13}\text{C}$ (‰) | -29,2 | -29,4 | -29,1 | -29,3 | -23,6 | -23,9 | -23,7 | -24,8 |
| Source | A | | | | B | | | |

Tableau 26 : Exemples de distinction entre deux sources d'hydrocarbures par ratios isotopiques.

b) Valeur de ratios isotopiques pour une famille de composés

Un fractionnement préalable du produit pétrolier associé à l'analyse par SMRI permet de le caractériser de manière exhaustive. En effet, la signature est propre à chaque fraction du produit (Figure 30).

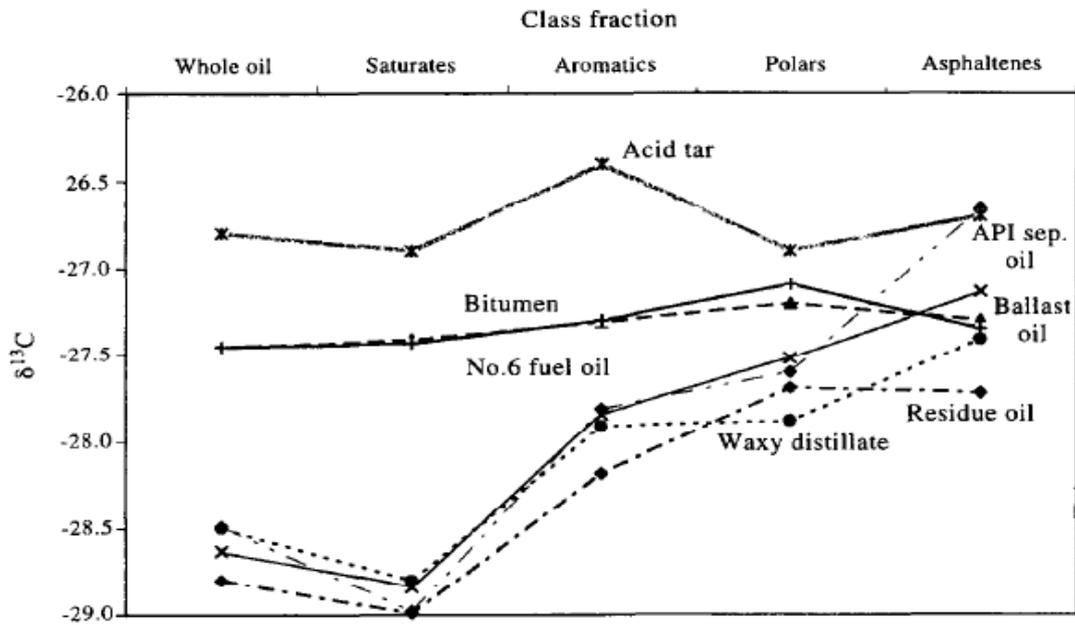


Figure 30 : Profils isotopiques de différentes huiles (Whittaker et al., 1996).

c) Valeur de ratios isotopiques pour un composé individuel

Une différenciation peut être faite entre deux molécules de structures identiques mais d'origine différentes en utilisant les ratios isotopiques de composés individuels. Le couplage CG/SMRI se révèle ainsi très utile notamment pour les composés volatiles. Une application classique de la technique implique l'analyse de la composition isotopique du carbone des BTEX et du MTBE.

Prenons par exemple le cas d'une contamination multiple d'un site par deux sources d'essence. La signature chimique obtenue par CG/DIF est identique (Figure 31). La signature isotopique de composés individuels permet en revanche de distinguer les deux essences (Figure 32).

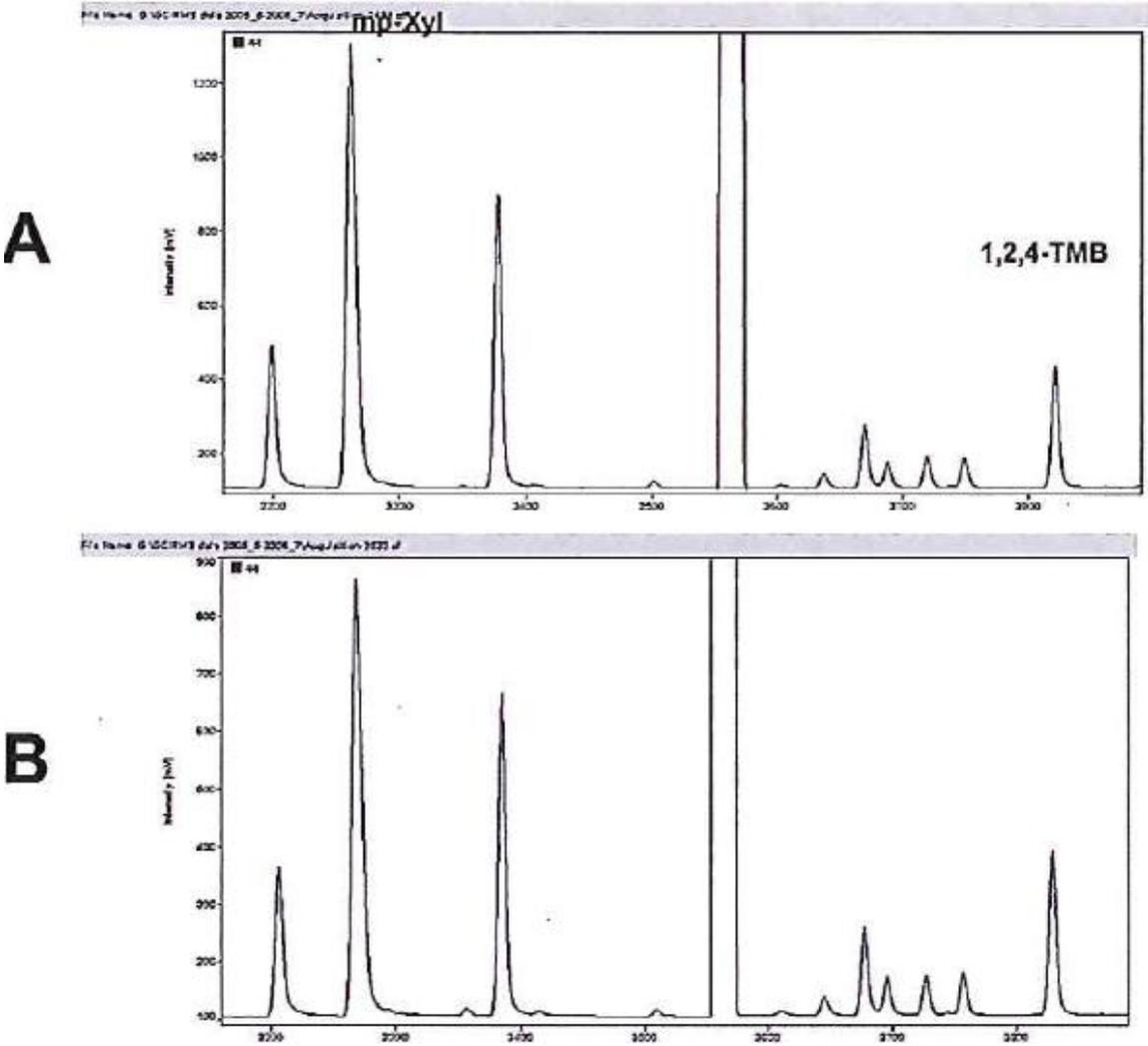


Figure 31 : Empreintes chimiques de deux échantillons d'essence (Martelain, 2011).

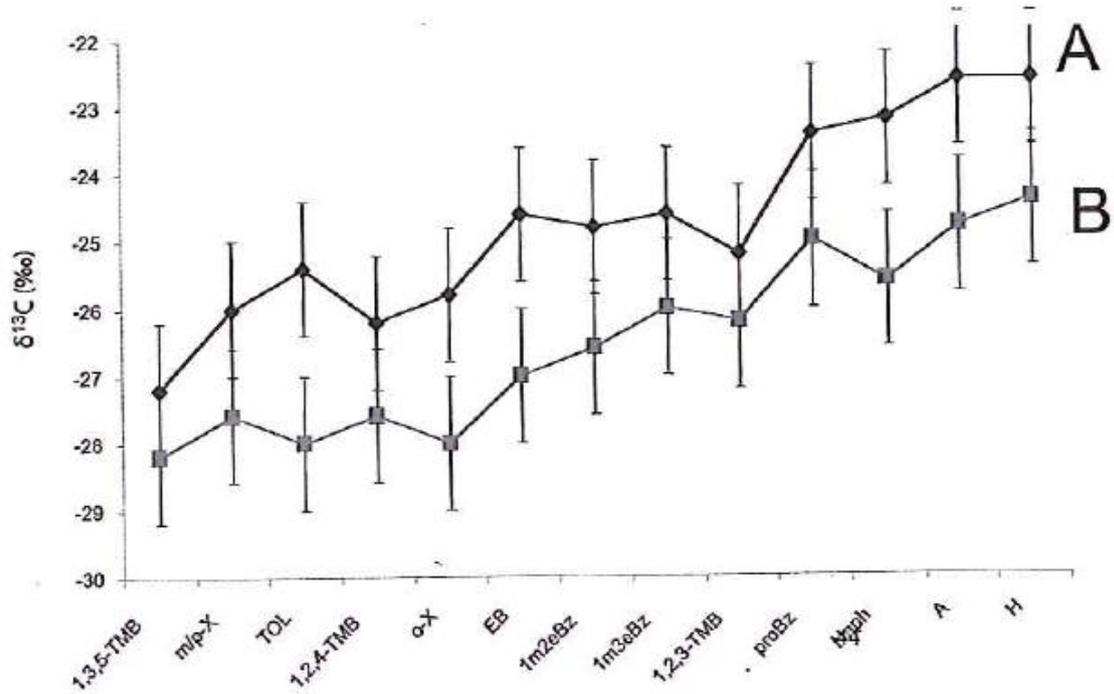


Figure 32 : Empreintes isotopiques de deux échantillons d'essence (Martelain, 2011).

Par ailleurs, l'utilisation des isotopes a un avantage comparé aux autres techniques. Il a été démontré que les différents processus qui affectaient les HAP et les alcanes dans l'environnement, n'induisaient pas de fractionnement isotopique significatif. Des expériences en laboratoire pour simuler l'altération du pétrole ont été menées et ont révélés que les effets à court terme n'avaient pas d'effet sur les valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ des n alcanes ($\text{C}_{12}\text{-C}_{33}$) (Li *et al.*, 2008). La Figure 33 montre qu'il existe des différences marquées dans la composition chimique du pétrole non altéré et altéré. Ceci empêche la détermination précise des sources soupçonnées de pétrole car aucune comparaison n'est possible au bout d'un certain temps. En revanche, les compositions isotopiques du carbone stable de n-alcanes ne montrent aucun changement significatif au cours du temps (Tableau 27).

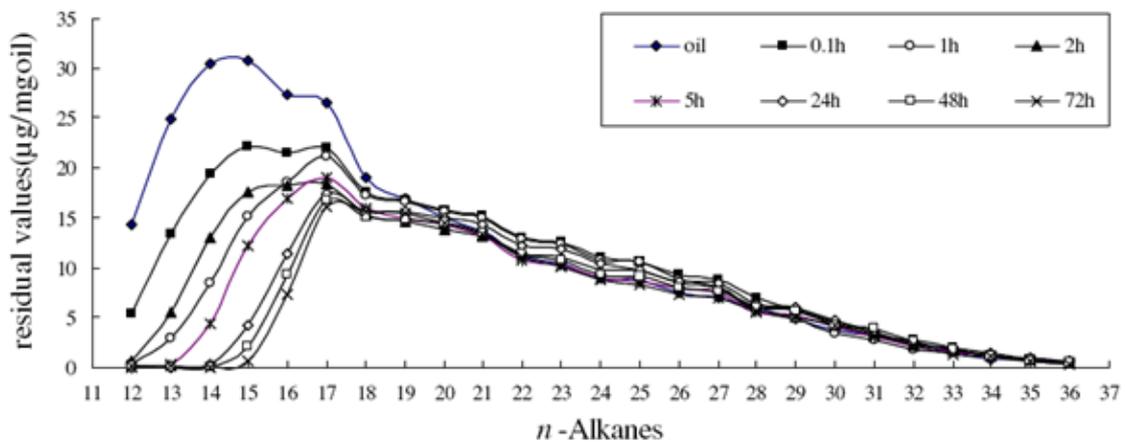


Figure 33 : Concentration des alcanes en fonction du temps (source de pétrole et pétrole déversé) (Li *et al.*, 2008).

| n-Alkane | Oil | 5 h | 72 h |
|-----------------|-------|-------|-------|
| C ₁₂ | -29.0 | - | - |
| C ₁₃ | -29.5 | - | - |
| C ₁₄ | -29.6 | -29.2 | - |
| C ₁₅ | -29.9 | -29.9 | - |
| C ₁₆ | -29.8 | -30.1 | -29.9 |
| C ₁₇ | -30.6 | -30.5 | -30.4 |
| C ₁₈ | -30.7 | -30.9 | -30.8 |
| C ₁₉ | -31.0 | -30.9 | -30.7 |
| C ₂₀ | -31.1 | -31.3 | -31.0 |

Tableau 27 : Valeur de ¹³C des n-alcane dans les huiles résiduelles et dans la source (Li et al., 2008).

Par conséquent, bien que l'altération puisse entraîner la perte remarquable des n-alcane de faible poids moléculaire, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des n-alcane ne sont pas affectées par la dégradation. Le profil isotopique des n-alcane peut être utilisé pour identifier la source d'un déversement d'hydrocarbures.

Cependant, quelle que soit la technique adoptée, lorsque deux ratios isotopiques sont comparés, le fractionnement isotopique dû à la dégradation doit être pris en considération. En effet, la différence entre deux fractionnements isotopiques entre deux sources doit être inférieure au fractionnement isotopique dû à la biodégradation pour conclure que deux échantillons proviennent d'une même source.

Les valeurs des ratios isotopiques apportent des informations utiles pour la différenciation entre deux sources d'hydrocarbures. Néanmoins, deux échantillons présentant la même valeur de ratio isotopique peuvent ne pas provenir d'une même source. Des systèmes de corrélations peuvent alors être utilisés pour discriminer encore un peu plus ces deux hydrocarbures.

d) **Corrélations**

Les corrélations usuellement utilisées sont :

- les valeurs isotopiques de la fraction « aromatiques » en fonction des valeurs isotopiques de la fraction « saturés » en réalisant un fractionnement préalable (par CL) des produits pétroliers lourds (Figure 34) ;
- les valeurs des ratios isotopiques de l'hydrogène en fonction des ratios isotopiques du carbone (Figure 35). Cette corrélation se révèle plus discriminante que la comparaison des ratios isotopiques du carbone seul car pour des échantillons ayant des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ similaires, il est possible de les distinguer en les classant selon leurs $\delta^2\text{H}$.

En se basant sur ces corrélations, les échantillons avec une origine potentiellement commune seront localisés proches les uns des autres. En revanche, les échantillons qui ne sont pas reliés seront représentés dans des zones différentes.

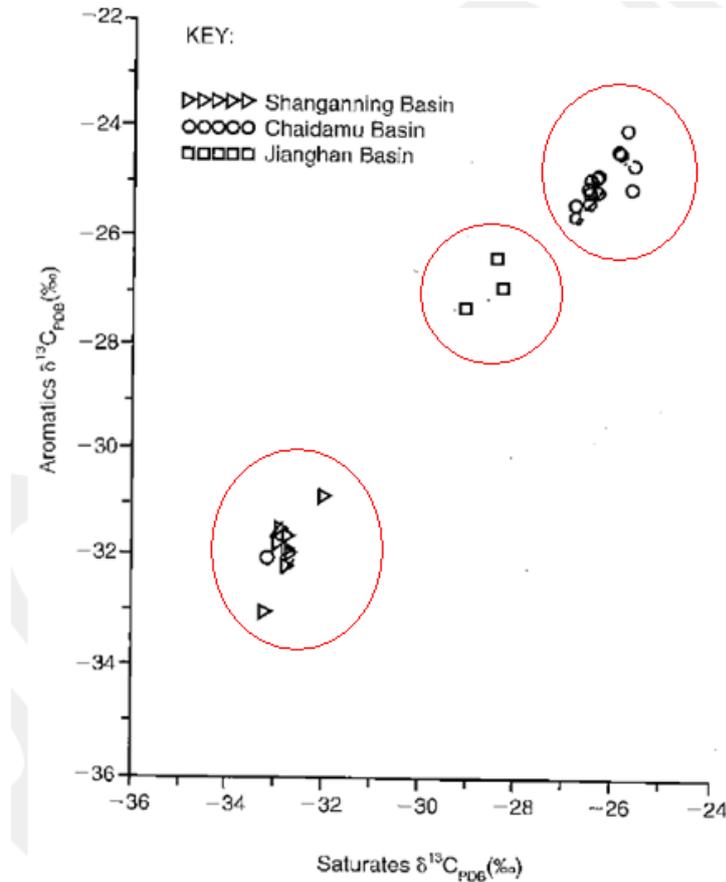


Figure 34 : Corrélation entre les ratios isotopiques du carbone 13 des fractions saturés et aromatiques (Wang et Stout, 2007).

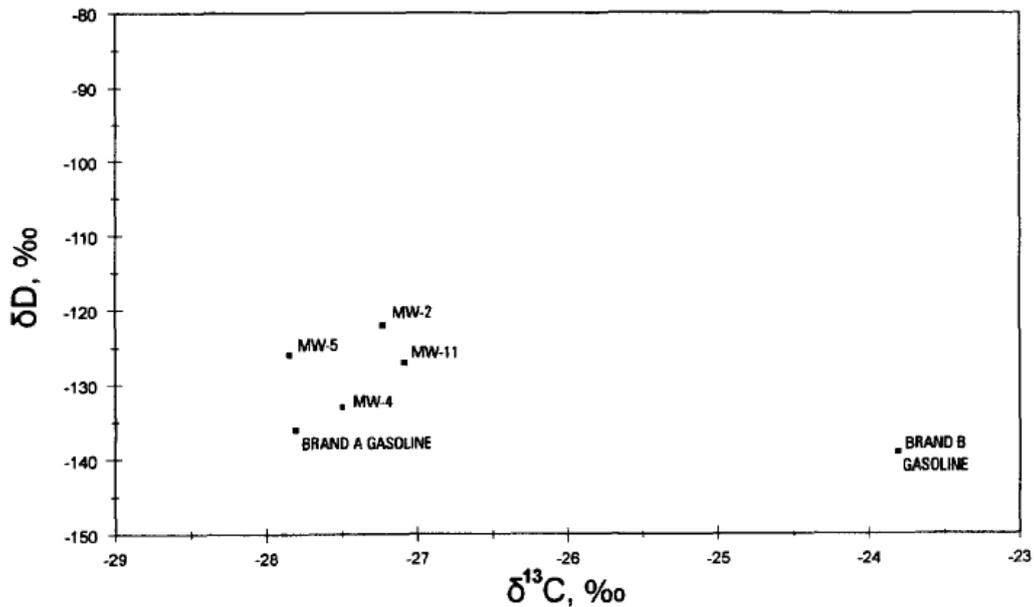


Figure 35 : Corrélation entre les ratios isotopiques d'hydrocarbures (Wang et Stout, 2007).

5.6.2. Objectif : mettre en évidence une biodégradation

La consommation des isotopes légers (^{12}C) par les bactéries provoque, comme explicité précédemment, un enrichissement en isotope lourd (^{13}C) dans la molécule de départ.

La Figure 36 montre par exemple un panache avec un point central d'une forte concentration en MTBE (source présumée), d'où se répand la contamination. Le fait que plusieurs piézomètres dans la zone « source » en concentration forte de MTBE montrent une signature isotopique presque identique ($\delta^{13}\text{C}$ de MTBE autour d'une valeur de -26.4‰) indiquent que la contamination en MTBE dans cette zone vient d'une source commune et que la biodégradation n'est pas significative dans cette zone. Par contre, les concentrations en MTBE diminuent en dehors de cette zone et les valeurs isotopiques représentent des valeurs plus enrichies (en ^{13}C et en ^2H). L'enrichissement isotopique significatif avec la distance croissante de la zone source donne une première indication concernant l'existence d'une biodégradation.

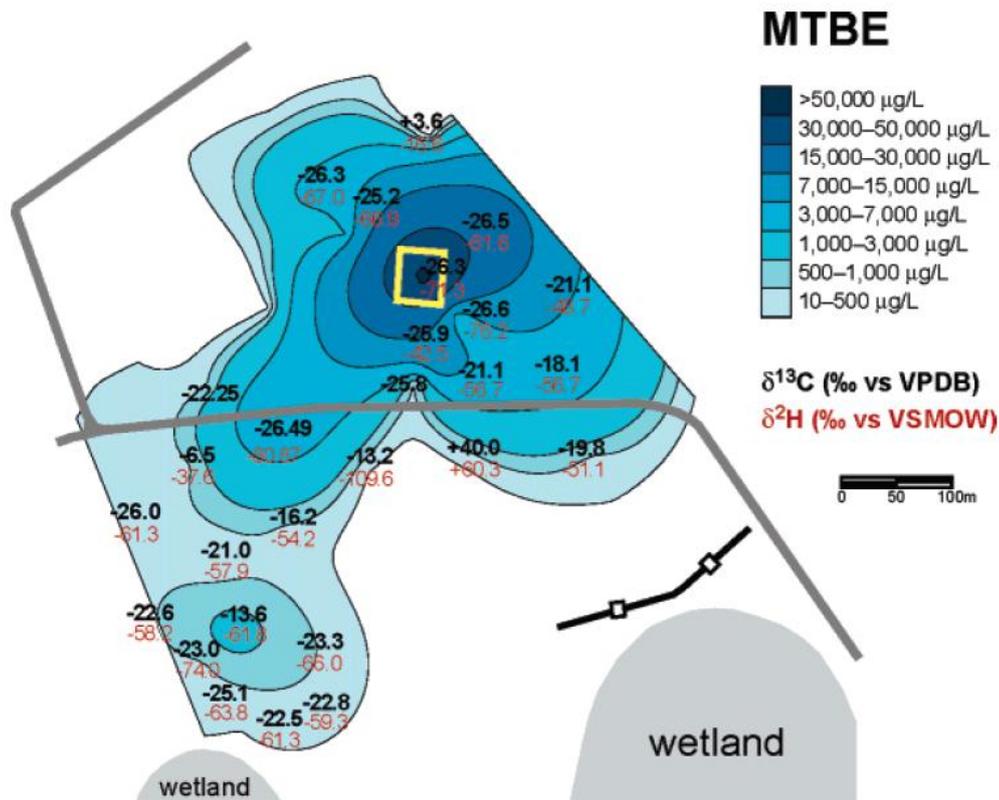


Figure 36 : Évaluation qualitative d'une dégradation microbiologique naturelle dans un site contaminé par l'additif d'essence MTBE (Zwank et al., 2005).

Sous certaines conditions, il est ainsi possible de déterminer les degrés d'une biodégradation. Pour cela, il faut disposer des facteurs de fractionnement isotopique (α) ou des facteurs d'enrichissement (ξ) des différents composés organiques déterminés par des études laboratoires. Le facteur d'enrichissement ξ permet le calcul de la biodégradation naturelle sur la base de changement isotopique mesuré sur site.

Le facteur de fractionnement permet de déterminer la fraction de substrat restante (f) :

$$f = (R_t / R_0) \exp [1 / (1/\alpha - 1)]$$

R_t désigne le rapport isotopique actuel et R_0 celui d'origine (ou le changement isotopique mesuré entre deux piézomètres en amont et aval hydrogéologique).

Par la suite, la fraction restante (f) conduit au calcul de la biodégradation (B) :

$$B [\%] = (1 - f) \times 100$$

En étudiant les ratios isotopiques, il est alors possible de différencier un déversement ponctuel d'un déversement continu dans le temps (Oudijk, 2012). En effet, un déversement continu d'hydrocarbure va présenter des caractéristiques de biodégradation (consommation des BTEX...). L'étude sur le fractionnement isotopique des BTEX va permettre de déterminer (Oudijk, 2012) :

- si le fractionnement isotopique est uniforme (même valeur du fractionnement isotopique en tout point du panache de contamination), un déversement ponctuel de grande quantité de contaminant (pas de biodégradation constatée par l'isotopie : rapports isotopiques stables) ;
- si le fractionnement isotopique diminue à mesure de l'avancée du panache de contamination, un déversement continu de contaminant (biodégradation constatée par l'isotopie : rapports isotopiques en décroissance « pseudo-linéaire » le long du panache).

6. Méthodologie graduée

Afin de minimiser les coûts liés à la recherche des origines d'une contamination, il est recommandé d'adopter une démarche progressive. La méthodologie d'identification d'une source de pollution peut être résumée en plusieurs niveaux (Figure 37) :

- détermination simple des hydrocarbures, recherche des sources candidates et études du terrain ;
- analyse par CG-DIF des échantillons et des sources candidates afin de caractériser et de classer la coupe d'hydrocarbures, de vérifier l'état de dégradation de l'échantillon, et de calculer les ratios des trois indices isoprénoïdes (C_{17} /Pristane, $n-C_{18}$ /Phytane et Pristane/Phytane) ;
- analyse par CG-SM des échantillons et des sources candidates afin d'identifier la présence des biomarqueurs et des HAP, et de calculer les ratios des biomarqueurs déterminants.

Toutefois, cette méthodologie n'est applicable que lorsqu'il est possible de comparer un échantillon d'hydrocarbures responsables d'une contamination à une source potentielle ce qui n'est pas toujours le cas.

Cette démarche permet une réduction des coûts d'analyse lors de la première phase de diagnostic d'un sol pollué. Le coût augmente avec le degré de connaissance nécessaire.

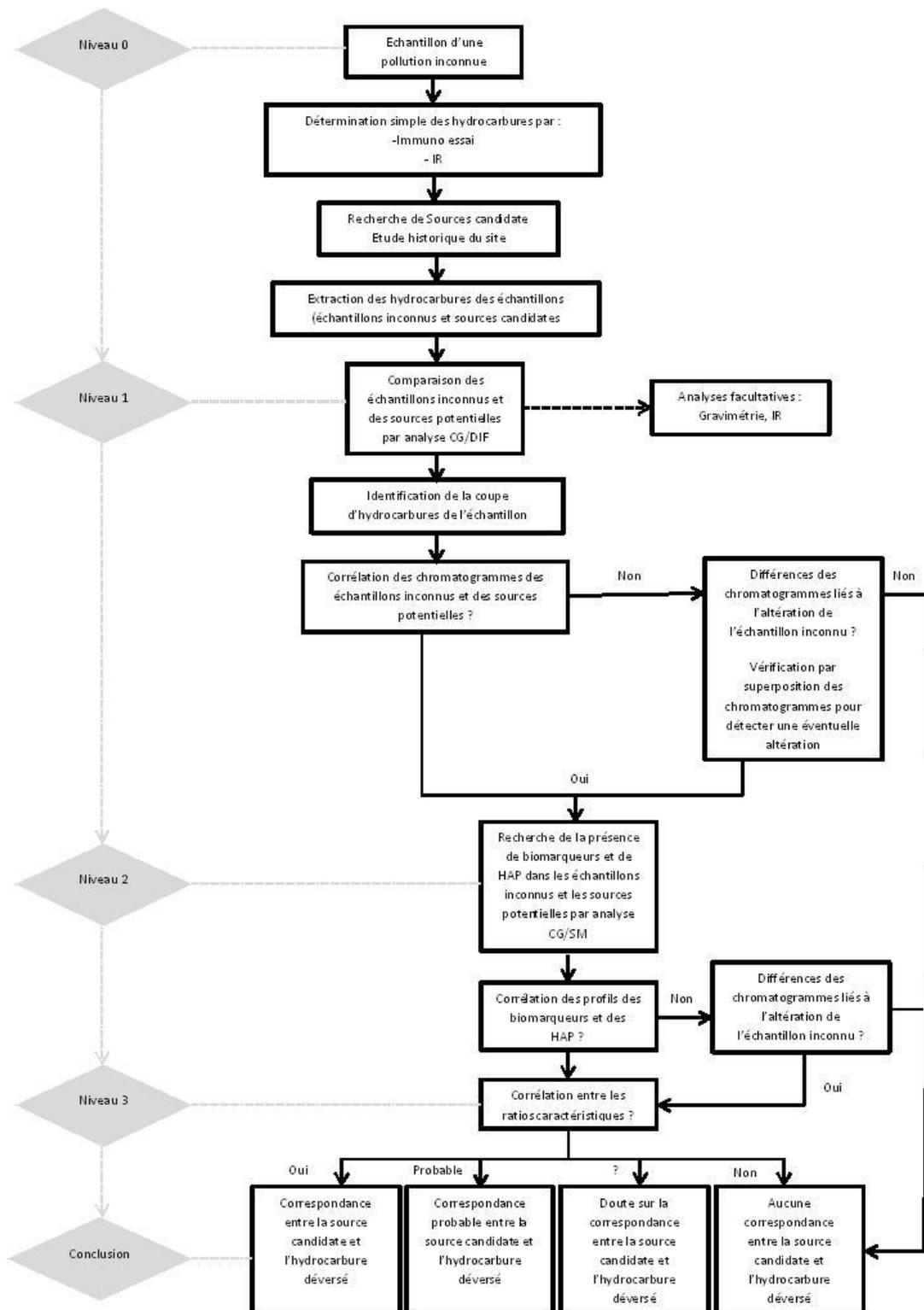


Figure 37 : Méthodologie d'investigation d'une source de pollution en hydrocarbures (adaptée de Wang et Stout, 2007).

6.1. PREMIER NIVEAU

Le premier niveau consiste à décrire minutieusement l'échantillon (propriétés physiques, nature) afin de repérer d'éventuelles contaminations de l'échantillon visibles à l'œil nu (changement de couleur, d'aspect, de consistance) avant l'analyse. La présence d'hydrocarbures peut être déterminée grâce à des méthodes simples telles que les immuno-

essais et la spectrométrie IR avant d'entreprendre les analyses plus coûteuses de CG/DIF et CG/SM, en cas de réponse positive. La spectrométrie IR aujourd'hui interdite en France intervenait dans cette étape descriptive de l'échantillon. Elle était notamment très utilisée pour déterminer l'indice en hydrocarbure totaux.

Aujourd'hui, si on sait que la pollution existe, on peut s'affranchir de cette étape descriptive et passer directement aux analyses plus poussées par CG/DIF.

6.2. DEUXIEME NIVEAU

Le deuxième niveau concerne les analyses par CG/DIF.

L'empreinte chimique générale de l'hydrocarbure analysé est alors disponible (Figure 38). On identifie ainsi la distribution des hydrocarbures qui composent l'échantillon. De manière générale, les n-alcanes représentent les pics majoritaires du chromatogramme. On peut aussi distinguer les isoprénoïdes telles que le phytane et le pristane.

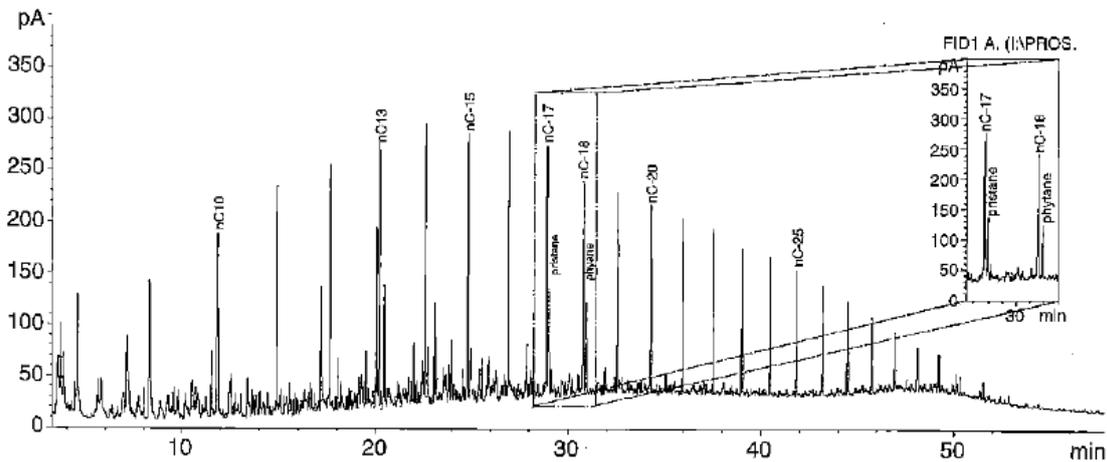


Figure 38 : chromatogramme CG/DIF montrant la distribution des n-alcanes et des isoprénoïdes (Wang et Stout, 2007).

Cette première approche par CG/DIF consiste donc une approche qualitative. Cette analyse qualitative repose sur le fait que deux produits identiques ont un profil chromatographique identique. L'analyse implique alors une comparaison visuelle des empreintes chromatographiques. De telles comparaisons supposent une certaine subjectivité dans l'évaluation de l'identification de la source.

Usuellement, la distribution est suffisante afin de se faire une idée sur la nature de la coupe de pétrole contenue dans l'échantillon. On peut distinguer les coupes légères des coupes lourdes.

Les chromatogrammes fournissent aussi des informations supplémentaires concernant le degré d'altération du produit pétrolier analysé. En effet, l'apparition d'une enveloppe mal résolue en forme de patate et la disparition des n-alcanes marquent une dégradation avancée. La présence de composés terpénoïdes en quantité majoritaire par rapport aux n-alcanes renseignera sur une dégradation potentielle. Pour vérifier cela, il est possible de superposer les deux chromatogrammes (celui de l'échantillon d'hydrocarbures déversé et celui de la source potentiellement à l'origine de la contamination). Sur la Figure 39, la disparition des alcanes est appréciée au moyen de la superposition des chromatogrammes.

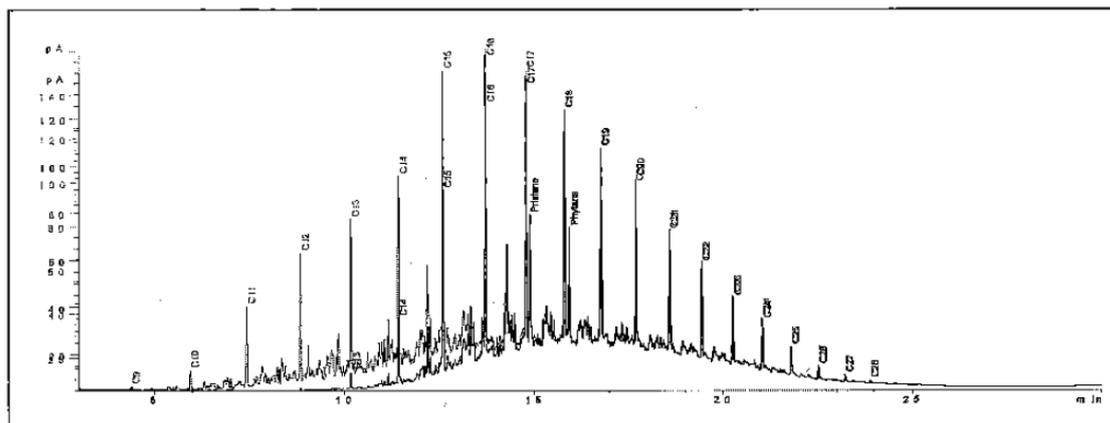


Figure 39 : Superposition de deux chromatogrammes (échantillon déversé + source potentielle) pour vérifier les effets probables d'une dégradation (Wang et Stout, 2007).

Les chromatogrammes globaux permettent de déterminer des ratios dérivés des isoprénoïdes ($n\text{-C}_{17}$ /Pristane, $n\text{-C}_{18}$ /Phytane et Pristane/Phytane) si les pics associés à chacun de ces composés sont bien visibles, c'est-à-dire si l'échantillon est peu biodégradé ou si la hauteur des pics des composés séparés est supérieure à celle de l'enveloppe des composés non résolus. Suivant la valeur de ces ratios, on peut appréhender l'état de la dégradation du produit pétrolier. En effet, les n -alcanes ($n\text{-C}_{17}$ et $n\text{-C}_{18}$) sont dégradés plus facilement que les isoprénoïdes (pristane et phytane).

À partir de cette première approche les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- **correspondance** : les chromatogrammes des deux échantillons correspondent parfaitement ;
- **correspondance probable** : les profils chromatographiques des deux échantillons correspondent cependant :
 - des changements qui pourraient être à l'origine d'une dégradation sont observés,
 - des différences qui pourraient être à l'origine d'une contamination par un autre produit sont observées ;
- **correspondance indéterminée** : les profils chromatographiques des deux échantillons sont quelque peu similaires cependant des effets probablement dus à une altération prononcée du produit déversé ne permettent pas d'établir un lien entre les deux échantillons ;
- **pas de correspondance** : les profils chromatographiques sont totalement différents et aucune suspicion de dégradation n'est mise en cause dans cette différence.

L'analyse qualitative ne permet de répondre aux questions posées par la forensie dans les trois situations particulières suivantes :

- le produit pétrolier déversé a subi une altération : les conclusions que l'on peut tirer suite à la mise en évidence d'une dégradation de l'hydrocarbure sont « correspondance probable ». Cette affirmation n'est généralement pas suffisante dans le cadre juridique dans lequel nous place la démarche de forensie ;
- le produit pétrolier déversé et la source potentielle à laquelle il est comparé sont de même nature sans être de même origine : il est concevable que deux hydrocarbures présentent le même profil mais diffère dans les concentrations des différents composés les constituant. Cette différence ne pourra être remarquée par une simple analyse qualitative ;
- le produit pétrolier déversé est mélangé à d'autres ou au fond de pollution déjà présent.

Les analyses réalisées suivant le TPH Working Group (permettant de différencier les fractions aromatiques et alipatiques) peuvent aussi être utilisées à ce stade en se basant sur la comparaison de ratios.

Si la différenciation entre les deux échantillons (déversé + source candidate) n'est pas avérée, la démarche doit être poursuivie.

6.3. TROISIÈME NIVEAU

Au troisième niveau, les analyses sont réalisées par CG/SM dans le but de caractériser des composés aromatiques polycycliques et des biomarqueurs qui n'ont pas été identifiés lors de l'analyse par CG/DIF.

Cette approche est une approche quantitative. On s'intéresse ici notamment aux ratios de ces différents composés.

En ce qui concerne les ratios des HAP, les plus utilisés sont ceux employant le phénanthrène et les dibenzothiophènes qui sont retrouvés dans la plupart des hydrocarbures pétroliers. Cependant, d'autres HAP peuvent être utilisés tels que les fluorènes et les chrysènes. Au total, dix ratios dérivés des HAP sont recommandés dans une démarche de forensie environnementale et répertoriés dans le Tableau 28.

| <i>Ratio Name</i> | <i>Definition</i> | <i>m/z Value</i> |
|-------------------------------|--|------------------|
| DR-2-MPhe/1-MPhe ² | 2-Methylphenanthrene/1-Methylphenanthrene | 192 |
| DR-4-MDbt/1-MDbt | 4-Methyldibenzothiophene/1-Methyldibenzothiophene | 198 |
| DR-C2-Dbt/C2-Phe | C2-Dibenzothiophenes/C2-Phenanthrenes | 212/206 |
| DR-C3-Dbt/C3-Phe | C3-Dibenzothiophenes/C3-Phenanthrenes | 226/220 |
| DR-C3-Dbt/C3-Chr | C3-Dibenzothiophenes/C3-Chrysenes | 226/270 |
| DR-Retene/C4-Phe | Retene (7-isopropyl-1-methylphenanthrene)/C4-Phenanthrenes | 234 |
| DR-BaF/4-MPy | Benzo(a)fluorene/4-Methylpyrene | 216 |
| DR-B(b+c)F/4-MPy | Benzo(b+c)fluorene/4-Methylpyrene | 216 |
| DR-2-MPy/4-MPy | 2-Methylpyrene/4-Methylpyrene | 216 |
| DR-1-MPy/4-MPy | 1-Methylpyrene/4-Methylpyrene | 216 |

Tableau 28 : Ratios des HAP recommandés dans la démarche forensie environnementale (Wang et Stout, 2007).

Pour exemple, les ratios dérivés du méthylphénanthrène (MPH ; m/z = 192) peuvent être utiles pour la différenciation des pétroles bruts et des fuels lourds (Wang et Stout, 2007). En effet, il a été démontré que les 1-MPH et 2-MPH sont en général moins abondants que les 9/4-MPH et 1-MPH dans les pétroles lourds alors que l'inverse a été vérifié pour les fuels lourds.

Les composés détectés à m/z = 216 (méthylfluoranthènes, méthylpyrènes et benzofluorènes) peuvent aussi fournir des ratios fiables et stables (Wang et Stout, 2007). Il est conseillé de les utiliser pour comparer les hydrocarbures tels que les diesels.

Les biomarqueurs sont très utiles pour la caractérisation et la différenciation des déversements le produit pétrolier. Les ratios les plus utilisés sont ceux employant les sesquiterpanes, les triterpanes et les stéranes. Une série de 19 ratios est recommandée dans le cadre d'une démarche d'identification de sources (cf. Annexes 2 à 5). La nature des biomarqueurs (avec leurs ratios) permettra, par exemple, *i* : de tirer des conclusions sur la présence d'un même produit pétrolier dans plusieurs échantillons ou *ii* : d'identifier un produit particulier par comparaison des échantillons des produits suspectés.

Ainsi, si deux échantillons sont identiques, leur composition chimique est par définition semblable mis à part les changements induits après le déversement de l'hydrocarbure (dégradation, contamination, mélange...). En conséquence, les ratios mesurés entre ces deux échantillons doivent eux aussi correspondre. Néanmoins, il est important de préciser que chaque ratio mentionné ci-dessus n'est approprié à tous les types de déversement. Plus le nombre de ratios comparés est important, plus on réduit l'incertitude relative à l'identification de la source de pollution.

Les ratios doivent être comparés de manière non biaisée. Ces ratios sont préférentiellement comparés de manière statistique. Le degré de corrélation statistique dérive du test de Student déterminé à partir d'au moins trois répliques. Trois niveaux de corrélation sont alors suggérés :

- **correspondance positive** : tous les ratios sont dans un intervalle de confiance de 98 % ;
- **correspondance probable** : tous les ratios sont dans un intervalle de confiance de 95 % ;
- **pas de correspondance**: tous les ratios sont en dehors de l'intervalle de confiance de 95 %.

Notons également que d'autres ratios spécifiques peuvent être utilisés, notamment pour les hydrocarbures volatils (cf. § 5 et annexe 6) :

- rapport des BTEX ;
- méthode PIANO.

Les analyses isotopiques peuvent aussi être mises à contribution à cette étape.

7. Illustrations

7.1. UTILISATION DES MÉTHODES CHIMIQUES

7.1.1. Utilisation des ratios des biomarqueurs pour l'identification d'une source de pollution

a) Description

Le cas d'étude présente une contamination d'eaux superficielles par des hydrocarbures pétroliers. La source potentielle de la contamination serait le déballastage illégal d'un navire. Des échantillons provenant de la cale de ce navire et des eaux superficielles souillées ont donc été prélevés en vue d'analyses comparatives (Wang et Stout, 2007).

b) Résultats et discussion

- **Analyse par CG/DIF**

La figure suivante montre les chromatogrammes obtenus par CG/DIF des échantillons contaminés (B) et de la source de pollution supposée (A).

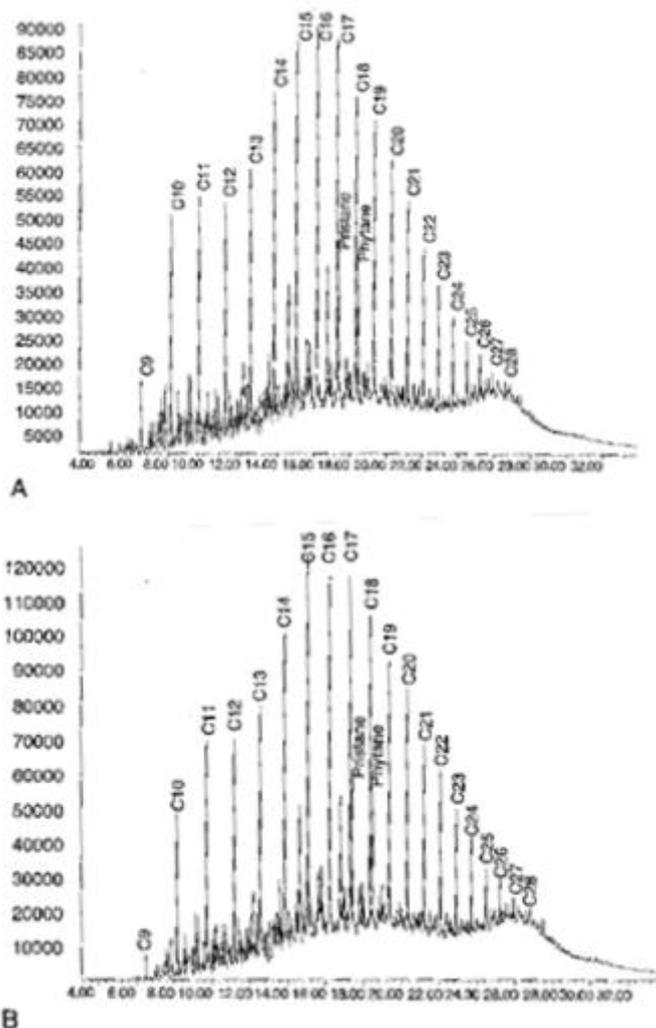


Figure 40 : Chromatogrammes obtenus par CG/DIF de la source candidate (A) et d'un échantillon contaminé (B) (Wang et Stout, 2007).

Aucune différence significative n'apparaît au niveau des chromatogrammes. Seuls les composés les plus légers (en C₉ et C₁₀) sont présents en moindre abondance en raison d'une dégradation (processus d'évaporation probablement). La dégradation n'a pas impacté les composés au-delà de C₁₈ : les rapports associés à ces composés peuvent donc être comparés (Tableau 29).

| Rapports des isoprénoïdes | Echantillon déversé | Source candidate | Différence absolue | Différence critique |
|-----------------------------|---------------------|------------------|--------------------|---------------------|
| n-c ₁₇ /Pristane | 1,94 | 2,06 | 0,12 | 0,28 |
| n-c ₁₈ /Phytane | 2,12 | 2,15 | 0,03 | 0,30 |
| Pristane/Phytane | 1,23 | 1,22 | 0,01 | 0,17 |

Tableau 29 : Rapports caractéristiques des isoprénoïdes (Wang et Stout, 2007).

La comparaison des rapports caractéristiques montrent une bonne corrélation des résultats entre l'échantillon contaminé et la source potentielle de contamination. La CG/DIF ne montre pas de différences significatives entre les deux échantillons (différence entre l'échantillon contaminé et la source candidate inférieure à la différence critique). L'investigation est donc poursuivie par une analyse par CG/SM.

• Analyse par CG/SM

La CG/SM inclut la recherche de tous les ions caractéristiques (m/z). L'obtention de ces spectres permet de calculer les ratios exposés dans le Tableau 30. La comparaison des 22 rapports caractéristiques montre qu'aucun d'entre eux n'est significativement différent : l'échantillon contaminé possède la même composition chimique que la source candidate.

| | <i>Spill Sample</i> | <i>Candidate Source Sample</i> | <i>Mean Value</i> | <i>Absolute Difference</i> | <i>Critical Difference (%)¹</i> |
|--------------------------|---------------------|--------------------------------|-------------------|----------------------------|--|
| DR-2-MPhe/1-MPhe | 112, 81 | 109, 23 | 111, 02 | 3, 58 | 15, 54 |
| DR-4-MDbt/1-MDbt | 364, 39 | 385, 03 | 374, 71 | 20, 64 | 52, 46 |
| DR-C2-Dbt/C2-Phe | 65, 39 | 61, 91 | 63, 65 | 3, 48 | 8, 91 |
| DR-BaFl/4-MPy | 94, 47 | 98, 43 | 96, 45 | 3, 96 | 13, 50 |
| DR-B(b+c)Fl/4-MPy | 32, 81 | 35, 16 | 33, 99 | 2, 35 | 4, 76 |
| DR-2-MPy/4-MPy | 61, 27 | 66, 98 | 64, 12 | 5, 7 | 8, 98 |
| DR-1-MPy/4-MPy | 52, 87 | 58, 16 | 55, 52 | 5, 29 | 7, 77 |
| DR-C3-Dbt/C3-Phe | 86, 15 | 84, 43 | 85, 28 | 1, 72 | 11, 94 |
| DR-Retene/C4-Phe | 4, 93 | 5, 28 | 5, 11 | 0, 35 | 0, 72 |
| DR-C3-Dbt/C3-Chr | 3756, 7 | 3535, 6 | 3646, 1 | 221, 1 | 510, 5 |
| DR-(C28+C29) | 95, 48 | 92, 20 | 93, 84 | 3, 28 | 13, 14 |
| DR-C28 | 40, 16 | 38, 98 | 39, 57 | 1, 18 | 5, 54 |
| DR-C29 | 55, 32 | 53, 22 | 54, 27 | 2, 09 | 7, 60 |
| DR-C27Ts | 77, 90 | 78, 66 | 78, 28 | 0, 75 | 10, 96 |
| DR-C29 $\alpha\beta$ | 114, 3 | 106, 6 | 110, 5 | 7, 69 | 15, 47 |
| DR-C29Ts | 23, 73 | 22, 84 | 23, 29 | 0, 89 | 3, 26 |
| DR-C30G | 8, 52 | 9, 23 | 8, 87 | 0, 71 | 1, 24 |
| DR-C29 $\alpha\alpha$ S | 114, 1 | 115, 8 | 115, 0 | 1, 69 | 16, 09 |
| DR-C29 $\beta\beta$ | 131, 8 | 134, 8 | 133, 3 | 2, 96 | 18, 66 |
| DR-C27 $\beta\beta$ STER | 41, 51 | 41, 79 | 41, 65 | 0, 28 | 5, 83 |
| DR-C28 $\beta\beta$ STER | 27, 07 | 25, 94 | 26, 51 | 1, 13 | 3, 71 |
| DR-C29 $\beta\beta$ STER | 31, 42 | 32, 27 | 31, 84 | 0, 85 | 4, 46 |

Tableau 30 : Ratios obtenus pour les biomarqueurs (Wang et Stout, 2007).

c) Conclusion

Les 25 rapports caractéristiques étudiés sont identiques pour l'échantillon contaminé et la source candidate. Il est donc possible de conclure que l'échantillon a été contaminé par un déballastage illégal du navire incriminé.

7.1.2. Utilisation des biomarqueurs pour l'identification d'une source de pollution

a) Description

La pollution concerne une laverie dans le New Jersey. Cette laverie possède une citerne de fioul domestique d'une capacité proche de 8 000 litres. Une enquête a été lancée suite à la découverte de fioul domestique dans un puits voisin (Oudijk, 2007). Celle-ci a mis en évidence la présence de fuites dans la canalisation servant à remplir le réservoir.

Une démarche de forensie environnementale a été enclenchée afin d'établir les responsabilités des différents acteurs.

Des échantillons de sols ont été prélevés en vue d'analyses. La figure suivante présente la situation du site. Les points B-1, B-3, B-4 et B-5 représentent la localisation des points de prélèvements.

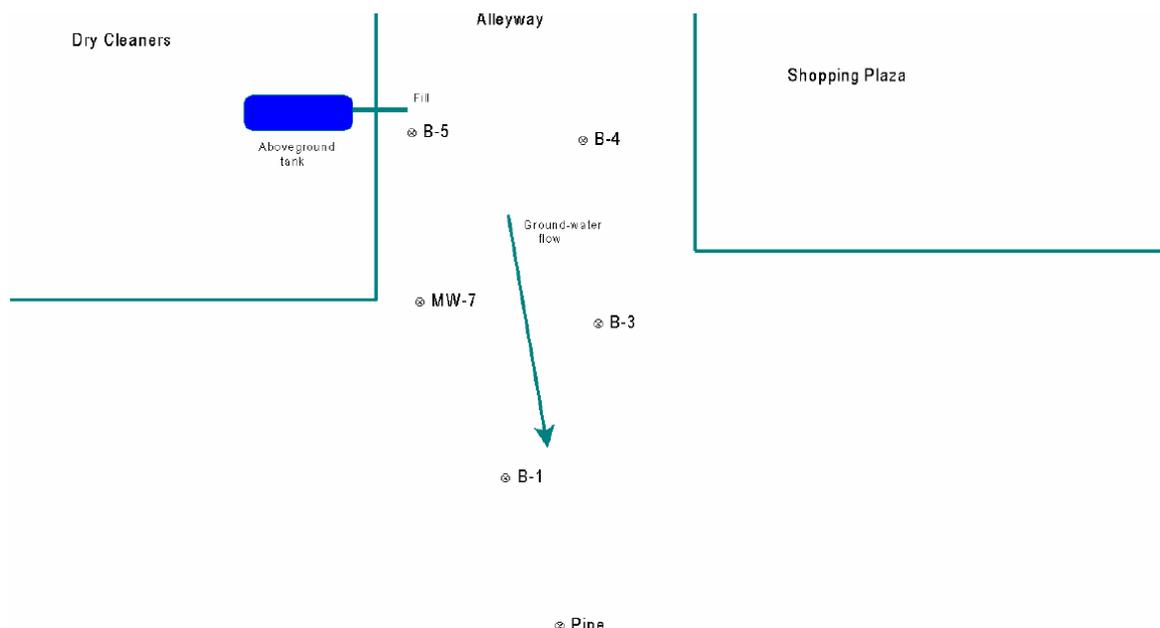


Figure 41 : Schéma de description géographique du site (Oudijk, 2007).

Les analyses ont été effectuées dans un premier temps par CG/DIF. Par la suite, il a été décidé de se focaliser sur l'étude des biomarqueurs par CG/SM (notamment $m/z = 123$ qui correspond aux sesquiterpanes bicycliques) pour identifier précisément les produits pétroliers.

b) Résultats et discussion

• Analyse par CG/DIF

Le premier résultat obtenu est présenté dans la Figure 42 et correspond à un échantillon de la carotte B-1 analysé en CG/DIF.

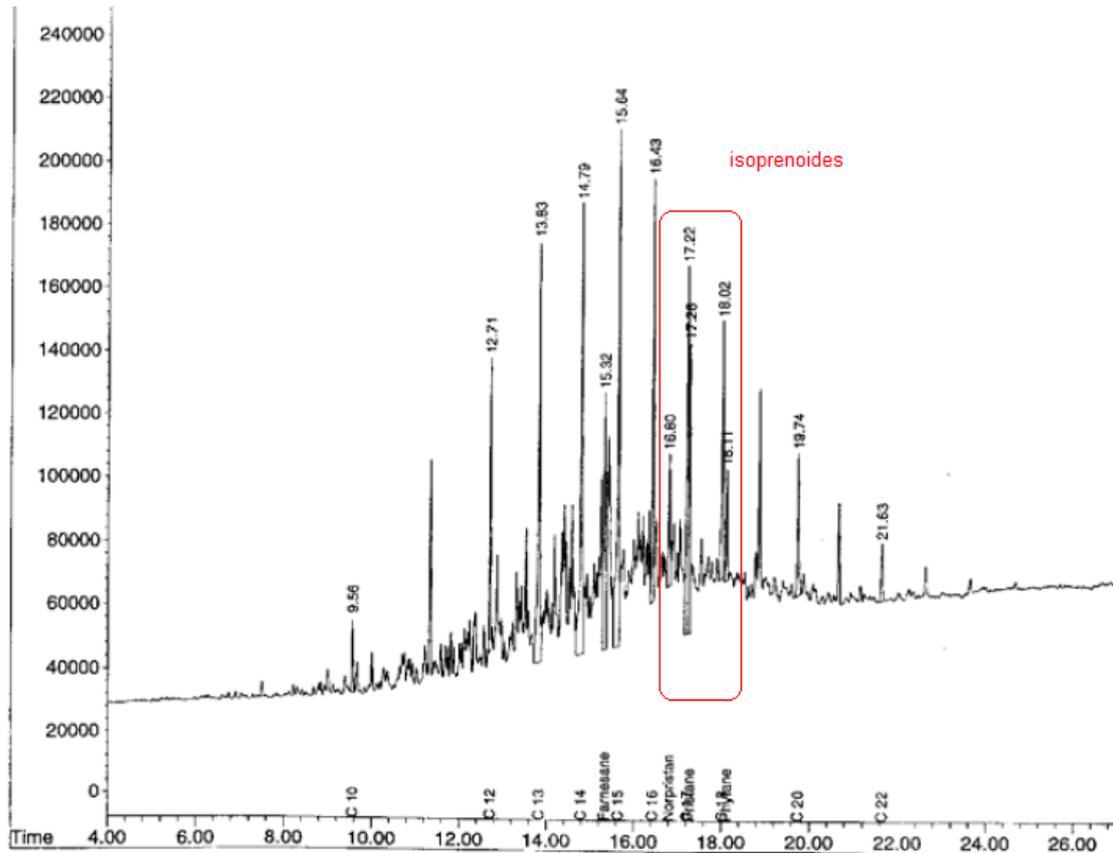


Figure 42 : Spectre de CG-DIF de l'échantillon B-1 (Oudijk, 2007).

On peut remarquer qu'il y a plus de n-alcane que d'isoprénoides. Ceci prouve que le pétrole n'est quasiment pas dégradé.

Le deuxième résultat concerne l'analyse par CG/DIF de la carotte B-5 et est représenté dans la Figure 43.

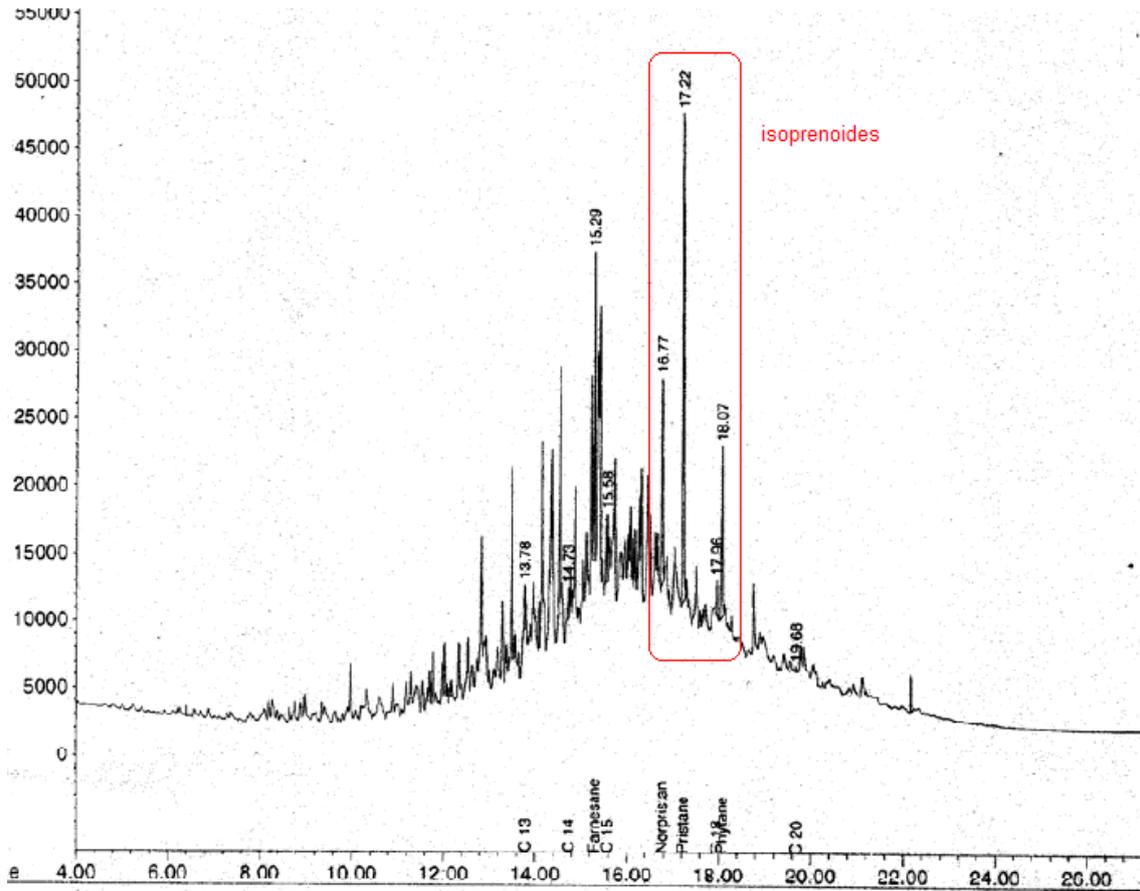


Figure 43 : Spectre de CG-DIF de l'échantillon B-5 (Oudijk, 2007).

Dans ce spectre, il y a peu de n-alcanes et beaucoup d'isoprénoides. Ce pétrole est donc très dégradé.

D'après les résultats, une anomalie réside dans le fait que la carotte B-5, carotte la plus proche de la source potentielle de pollution, apparaît moins biodégradée que la carotte B-1 plus éloignée de la source potentielle.

- **Analyse par CG/SM**

Les analyses par CG/SM des biomarqueurs sont présentées dans l'illustration suivante :

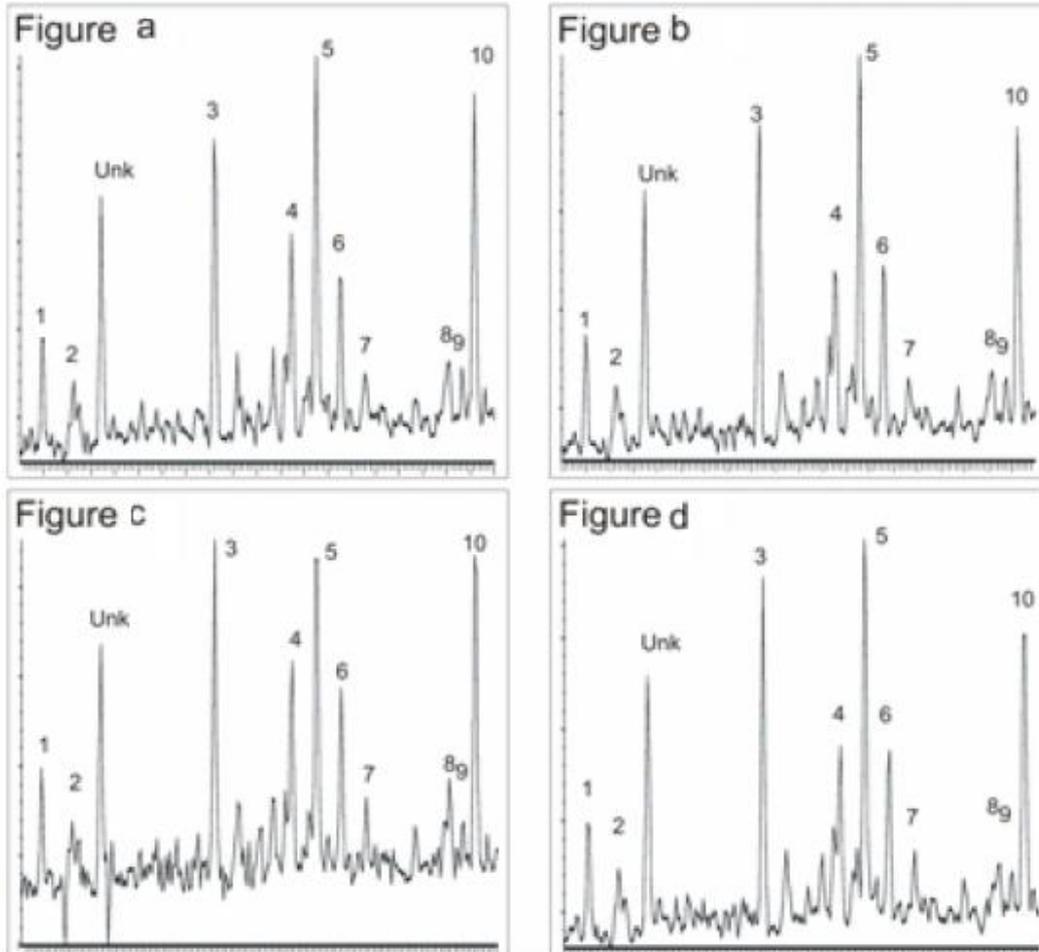


Figure 44 : Spectres de CG/SM pour $m/z = 123$ des échantillons B-1, B-3, B-4 et B-5 (Oudijk, 2007).

Les analyses CG-SM des échantillons B-1, B-3, B-4, et B-5 donnent des résultats similaires en termes de biomarqueurs. Ceci permet d'en déduire que l'hydrocarbure analysé est le même pour tous les points de prélèvement.

c) Conclusion

Les proportions des biomarqueurs sont similaires dans tous les échantillons étudiés. Ceci signifie qu'il s'agit du même hydrocarbure tout le long du panache et que la pollution n'a pas une origine multiple. Si la fuite avait été lente et prolongée, la distribution et les proportions des biomarqueurs auraient variées du fait de la dégradation des autres composés constituant l'hydrocarbure.

L'avocat de la laverie a témoigné par la suite que le fournisseur de fioul avait répandu par accident 5 000 l d'hydrocarbures l'année précédente. Le pétrole était plus dégradé près de l'origine de la source (B-5) car le site avait été dépollué mais de manière insuffisante.

7.1.3. Utilisation des sesquiterpanes pour identifier une contamination par un diesel

a) Description

L'exemple concerne un déversement d'hydrocarbures dans un port aux Pays Bas en 2004 (Wang et Stout, 2007). Une fine couche d'hydrocarbures flottant a été découverte à la surface de la mer entre un cargo et le quai proche de la plateforme de stockage des cuves (échantillon 2). Il a été suspecté une fuite durant le chargement du cargo. Des échantillons d'hydrocarbures du cargo (échantillon 1) et de la plateforme de stockage des cuves (échantillon 3) ont été collectés et analysés dans le but de les comparer avec l'échantillon 2.

b) Résultats

• Analyse CG/DIF

L'analyse des profils chromatographiques globaux des échantillons obtenus par CG/DIF (Figure 45) ont permis de montrer les éléments suivants :

- les trois échantillons ont un profil chromatographique similaire ;
- les hydrocarbures s'échelonnent entre n-C₈ et n-C₃₂ avec une abondance maximale entre n-C₁₅ et n-C₁₇ ; aucune fraction d'hydrocarbures plus lourde que n-C₃₂ n'a été détectée ;
- une « enveloppe chromatographique » mal résolue est mise en lumière ;
- les trois échantillons ont des ratios C₁₇/Pristane, C₁₈/Phytane et Pristane/Phytane similaires ;
- l'échantillon 2 est légèrement altéré : les teneurs en n-C₈, n-C₉ et n-C₁₀ étant moins importantes que pour les sources potentielles.

L'analyse du profil chromatographique global permet de caractériser le produit pétrolier comme étant un diesel.

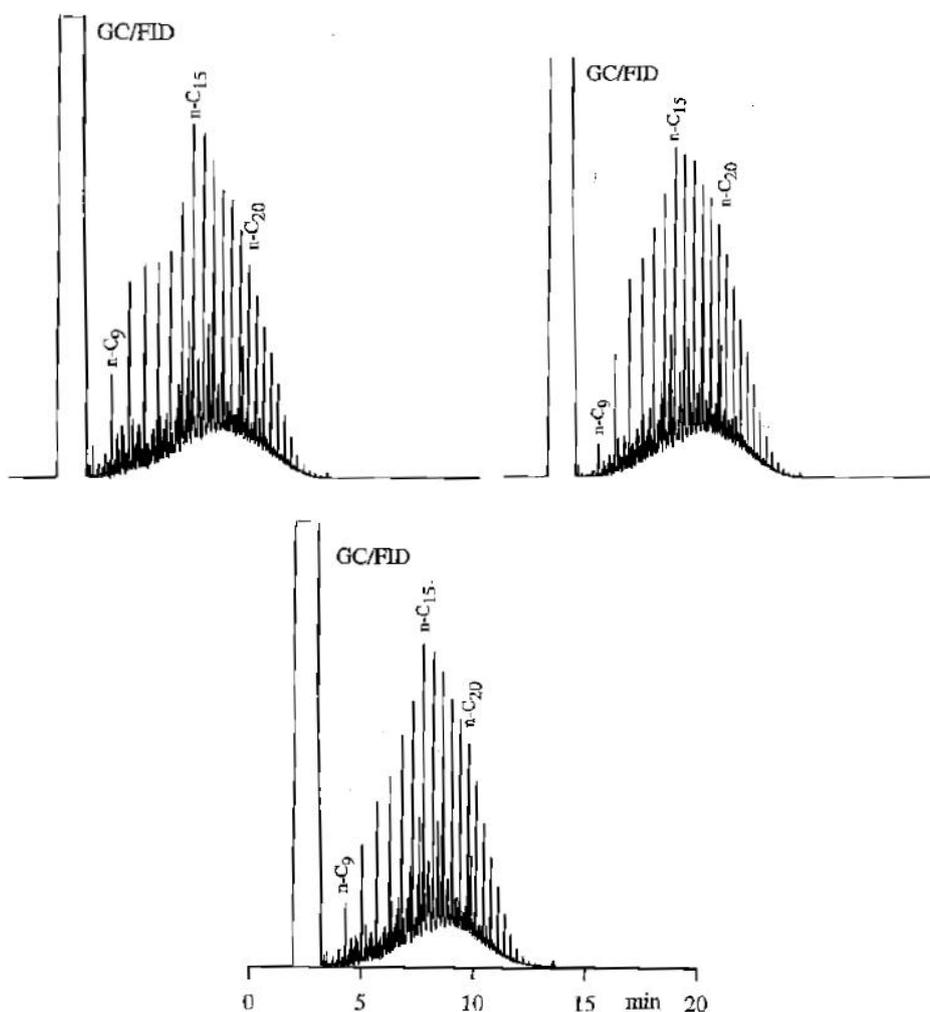


Figure 45 : Chromatogrammes GC/DIF des échantillons 1, 2 et 3 (Wang et Stout, 2007).

Comme il s'agit d'un diesel, l'analyse des biomarqueurs va porter sur l'analyse des sesquiterpanes bicycliques.

- **Analyse par CG/SM**

La Figure 46 compare les chromatogrammes des sesquiterpanes à 123 m/z obtenus par CG/SM.

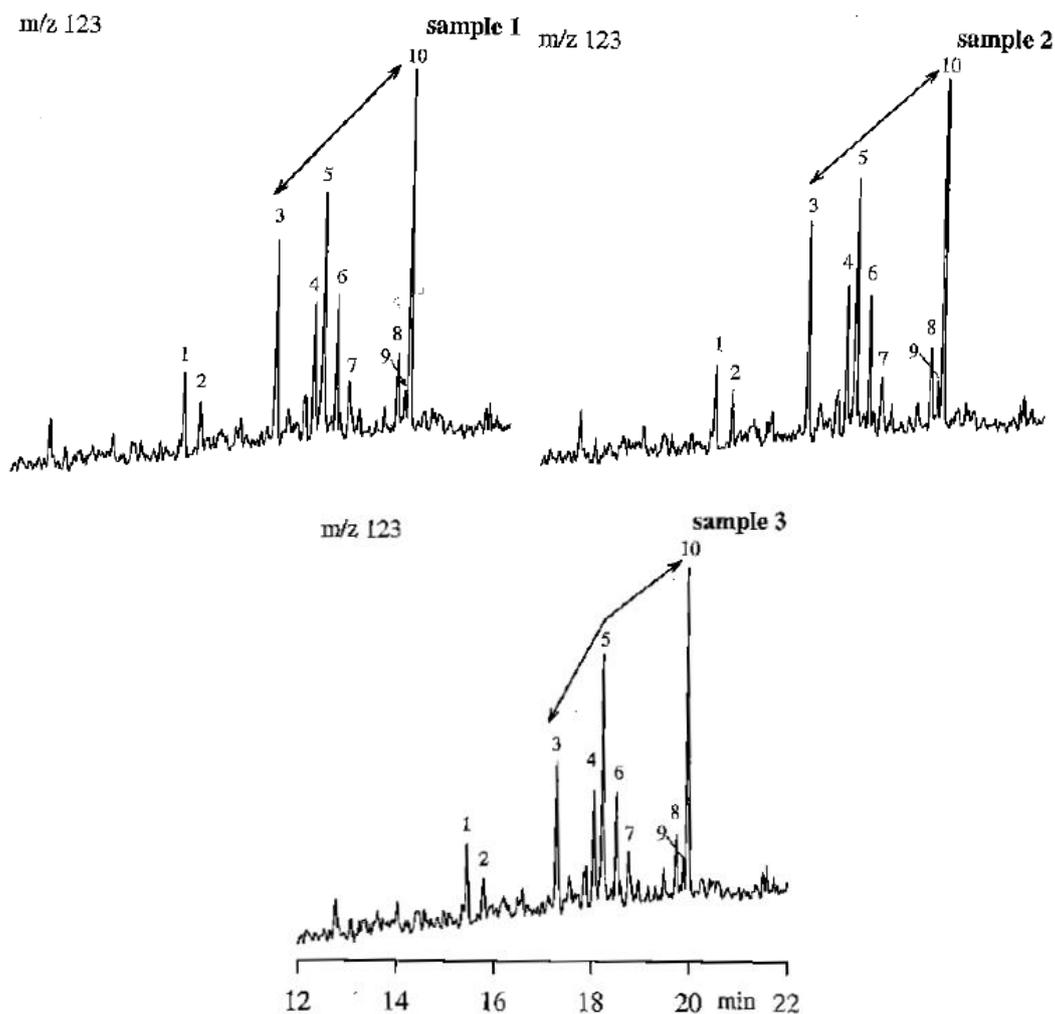


Figure 46 : Chromatogrammes à $m/z = 123$ des sesquiterpanes présents dans les échantillons 1, 2 et 3 (Wang et Stout, 2007).

Les trois échantillons contiennent des quantités importantes de sesquiterpanes. Des ratios de sesquiterpanes ont été réalisés afin de faciliter leur comparaison (Tableau 31).

| <i>Oil Samples</i> | <i>Sample 1</i> | <i>Sample 2</i> | <i>Sample 3</i> |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sesquiterpanes ($\mu\text{g/g oil}$) | | | |
| Peak 1 | 481 (1.2)* | 518 (0.2) | 527 (0.6) |
| Peak 2 | 334 (0.5) | 355 (2.3) | 283 (2.6) |
| Peak 3 | 1163 (0.9) | 1212 (1.4) | 965 (2.4) |
| Peak 4 | 805 (1.0) | 836 (1.4) | 666 (2.2) |
| Peak 5 | 1349 (2.4) | 1392 (1.5) | 1370 (1.0) |
| Peak 6 | 722 (1.4) | 750 (1.2) | 658 (2.3) |
| Peak 7 | 368 (4.8) | 377 (2.4) | 384 (4.1) |
| Peak 8 | 625 (2.1) | 640 (1.4) | 507 (2.6) |
| Peak 9 | 251 (4.1) | 259 (4.6) | 220 (4.2) |
| Peak 10 | 1889 (0.7) | 1916 (0.3) | 1803 (1.2) |
| Total | 7986 (0.7) | 8255 (0.5) | 7384 (0.6) |
| Sesquiterpane diagnostic ratios | | | |
| <i>C₁₄ group</i> | | | |
| P1:P2 | 1.44 (1.6) | 1.46 (2.3) | 1.87 (3.0) |
| <i>C₁₅ group</i> | | | |
| P3:P5 | 0.86 (3.3) | 0.87 (2.5) | 0.70 (1.5) |
| P4:P5 | 0.60 (1.4) | 0.60 (2.7) | 0.49 (1.5) |
| P6:P5 | 0.54 (1.0) | 0.54 (2.7) | 0.48 (3.2) |
| <i>C₁₆ group</i> | | | |
| P8:P10 | 0.33 (2.7) | 0.33 (1.4) | 0.28 (1.5) |
| <i>Intergroup</i> | | | |
| P1:P5 | 0.36 (3.2) | 0.37 (1.3) | 0.38 (0.6) |
| P3:P10 | 0.62 (0.4) | 0.63 (1.3) | 0.54 (1.9) |
| P5:P10 | 0.71 (3.0) | 0.73 (1.3) | 0.76 (0.8) |
| Terpanes and steranes ($\mu\text{g/g oil}$) | | | |
| C ₂₁ | 16.2 (2.9) | 14.7 (3.6) | 15.9 (5.2) |
| C ₂₂ | 8.47 (2.4) | 7.80 (2.7) | 7.16 (4.9) |
| C ₂₃ | 25.7 (0.7) | 24.5 (0.9) | 22.4 (4.9) |
| C ₂₄ | 13.1 (1.2) | 12.9 (3.7) | 11.6 (5.6) |
| C ₂₆ | 6.61 (1.2) | 8.17 (7.0) | 3.03 (2.4) |
| C ₂₈ | 6.39 (0.8) | 7.13 (7.0) | 2.75 (5.6) |
| T ₈ | 4.88 (5.0) | 6.43 (2.0) | 2.14 (2.0) |
| T ₁₁ | 4.53 (7.0) | 5.67 (2.7) | 2.27 (7.3) |
| C ₂₇ $\alpha\beta\beta$ | 37.0 (2.4) | 48.5 (4.3) | 17.8 (3.8) |
| C ₂₈ $\alpha\beta\beta$ | 17.1 (3.7) | 22.7 (5.4) | 8.13 (8.2) |
| C ₂₉ $\alpha\beta\beta$ | 17.3 (2.5) | 22.1 (6.1) | 7.91 (6.4) |
| Total | 157 (1.2) | 181 (3.6) | 101 (3.7) |
| Diagnostic ratios of target terpanes and steranes | | | |
| C ₂₇ /C ₂₈ | 1.92 (4.6) | 1.89 (1.8) | 2.23 (1.1) |
| C ₂₃ /C ₂₄ | 1.97 (1.3) | 1.90 (3.9) | 1.94 (4.2) |
| C ₂₃ /C ₂₆ | 4.03 (0.9) | 3.44 (6.8) | 8.17 (3.6) |
| C ₂₄ /C ₂₆ | 2.05 (2.0) | 1.81 (4.0) | 4.23 (7.5) |
| C ₂₆ /C ₂₈ | 1.03 (0.4) | 1.15 (0.3) | 1.11 (4.4) |
| T ₈ /T ₁₁ | 1.08 (2.0) | 1.13 (3.8) | 0.95 (8.7) |
| C ₂₇ $\alpha\beta\beta$ /C ₂₉ $\alpha\beta\beta$ | 2.13 (3.7) | 2.20 (5.3) | 2.25 (8.7) |

Tableau 31 : Ratio des sesquiterpanes dans les échantillons 1, 2 et 3 (Wang et Stout, 2007).

Les chromatogrammes obtenus en CG/SM et les rapports caractéristiques permettent de montrer :

- les échantillons 1 et 2 ont une distribution en sesquiterpanes quasi similaires ;
- les ratios des sesquiterpanes pour les échantillons 1 et 2 sont quasi identiques ;
- l'échantillon 3 diffère distinctement des deux autres échantillons non seulement dans les concentrations en sesquiterpanes mais aussi dans les valeurs des ratios ;
- en raison probablement des effets de l'altération du diesel principalement due à l'évaporation, l'échantillon 2 a des concentrations en sesquiterpanes légèrement plus importantes comparées à l'échantillon 1.

c) Conclusion

L'analyse par CG/DIF a permis de caractériser la nature des hydrocarbures analysés ; les trois échantillons (échantillon de l'hydrocarbure déversé et les deux sources candidates) présentent un profil chromatographique propre d'un diesel. Par ailleurs, les rapports des sesquiterpanes et des isoprénoïdes permettent d'identifier le diesel déversé comme étant originaire du cargo. Les résultats montrent une légère dégradation du diesel déversé.

7.1.4. Distinction entre la contamination liée à un déversement et le bruit de fond

a) Description

L'Exxon Valdez s'est échoué le 24 mars 1989 et a engendré le déversement de 41 millions de litres de pétrole brut d'Alaska du nord dans le détroit de Prince William (Bence *et al.*, 1996). L'impact de la marée noire a été important ; les rivages ont été fortement pollués. Qui plus est, de nombreux mammifères et oiseaux marins ont été tués.

Cependant, le milieu aquatique marin du détroit présentait déjà une forte présence d'hydrocarbures avant le déversement de l'Exxon Valdez. L'origine de ce bruit de fond antérieur au déversement est de trois types :

- pétrochimique : les pétroles bruts (de Katalla par exemple), les fuites d'huiles de Cap Yakataga ;
- biogénique : hydrocarbures produits par les processus biologiques (important en milieu marin) ;
- pyrogénique : hydrocarbures générés par les processus de combustion.

Pour connaître les seuls effets relatifs au pétrole déversé (cartographie des zones réellement impactées par le déversement de l'Exxon Valdez), les autorités régaliennes ont exigé des analyses qui permettent de faire la distinction entre ledit pétrole et le bruit de fond. La figure suivante présente le site.

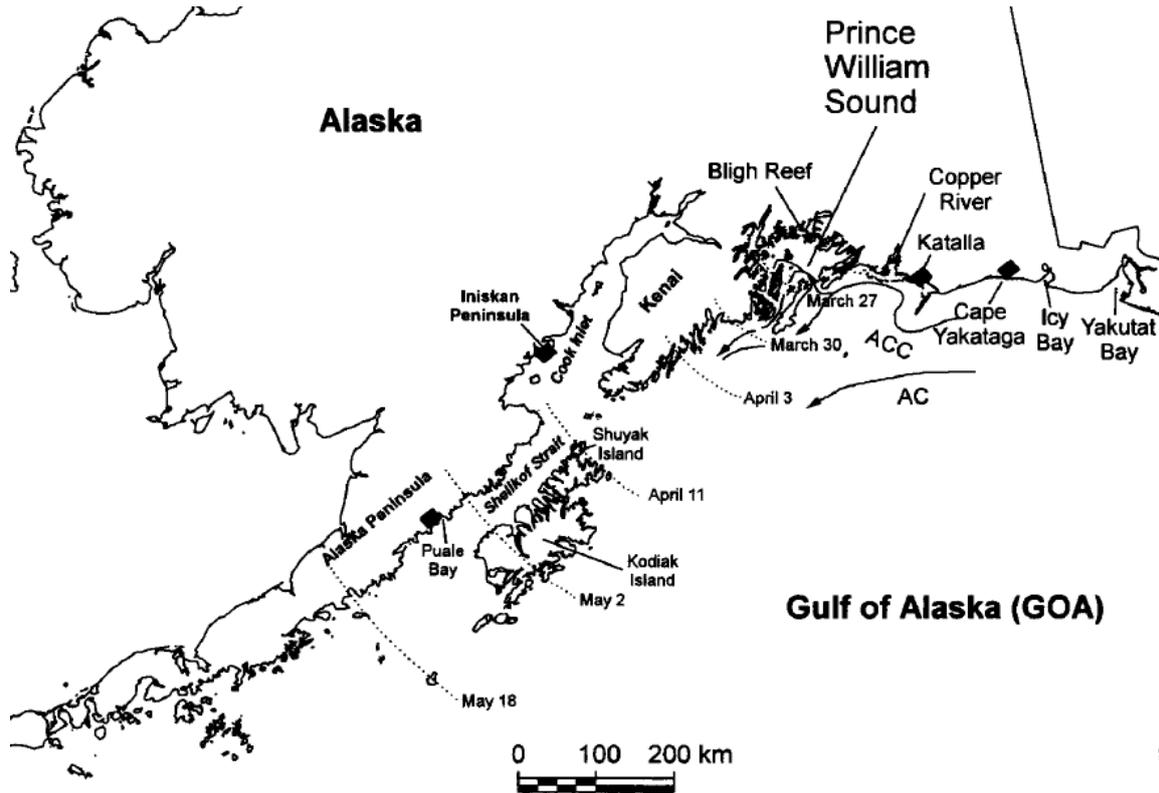


Figure 47 : Schéma de description géographique du site (Bence et al., 1996).

Plusieurs techniques analytiques ont été utilisées pour distinguer les hydrocarbures liés au déversement de l'Exxon Valdez et les hydrocarbures non attribuables à la marée noire.

Pour caractériser le bruit de fond, des échantillons ont été prélevés et analysés :

- dans la partie orientale du golfe concernée seulement par des pollutions liées au pétrole de Katalla et aux fuites d'huiles observées dans la région de Cap Yakataga ;
- dans des sédiments (à 10 cm de profondeur) à l'intérieur du détroit de Prince William dans la zone s'étendant de Cordova (point C sur la Figure 48) à l'est, à Wells Passage (point WP) dans le nord-ouest du détroit, et dans les régions de Montague Strait (point MS) et Prince of Wales Passage (point PW) dans le sud-ouest.

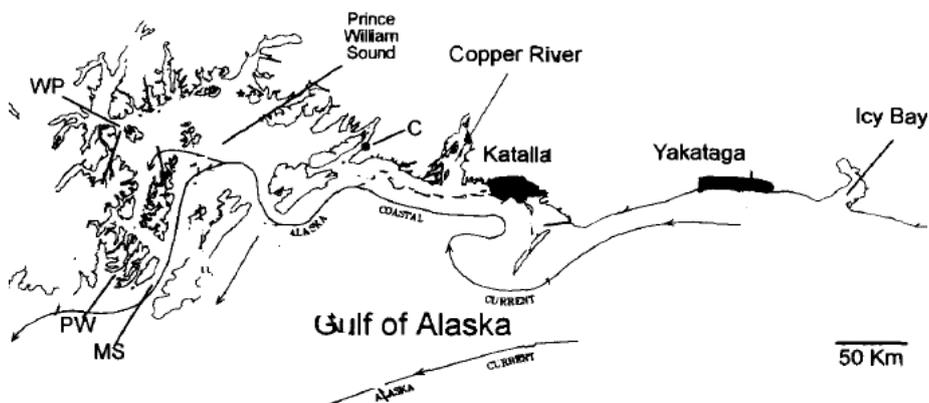


Figure 48 : Schéma de description géographique du site, Golfe d'Alaska (Bence et al., 1996).

Les méthodes analytiques utilisées dans ces études ont inclus des analyses chromatographiques et spectrométriques de masse des fractions « aliphatiques » et « aromatiques ».

b) Résultats et discussions

• Analyse par CG/DIF

La raffinerie de Katalla est ancienne et a été fermée. Par conséquent, le pétrole a perdu la plupart de ses composés volatiles (Figure 49). Il est donc possible de distinguer ce pétrole ancien du pétrole plus frais s'étant échappé des cuves de l'Exxon Valdez.

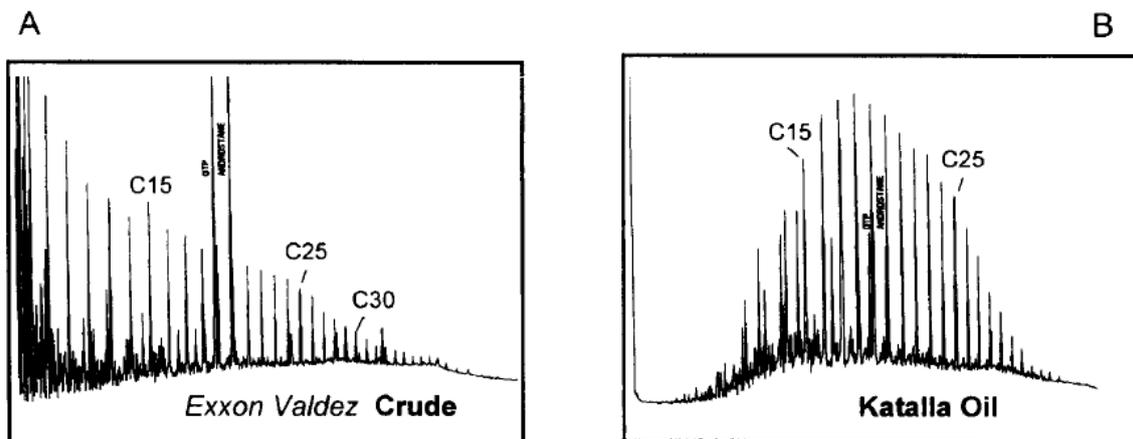


Figure 49 : Analyse de la distribution des alcanes par CG/DIF (Bence et al., 1996).

• Analyse par CG/SM

Ratio HAP

On peut distinguer le bruit de fond (avant le déversement), défini par l'analyse de 18 échantillons de sédiments marins, des résidus de l'Exxon Valdez par comparaison du ratio dibenzothiophène (Db)/phénanthrène (Ph). Celui-ci est plus faible dans le bruit de fond que dans le pétrole transporté par l'Exxon Valdez. Par exemple, $Db/Ph = 0,15$ dans les sédiments non contaminés par l'Exxon Valdez et $1,07$ dans ceux directement contaminés (littoral).

Analyse des biomarqueurs

L'analyse des biomarqueurs présents dans les sédiments avant le déversement révèle des différences avec l'Exxon Valdez. Le triterpène $18\alpha(H)$ -oléanane n'est pas présent dans le pétrole de l'Exxon Valdez. Cependant, ce biomarqueur se retrouve dans les sédiments avant le déversement (Figure 50 et Figure 51).

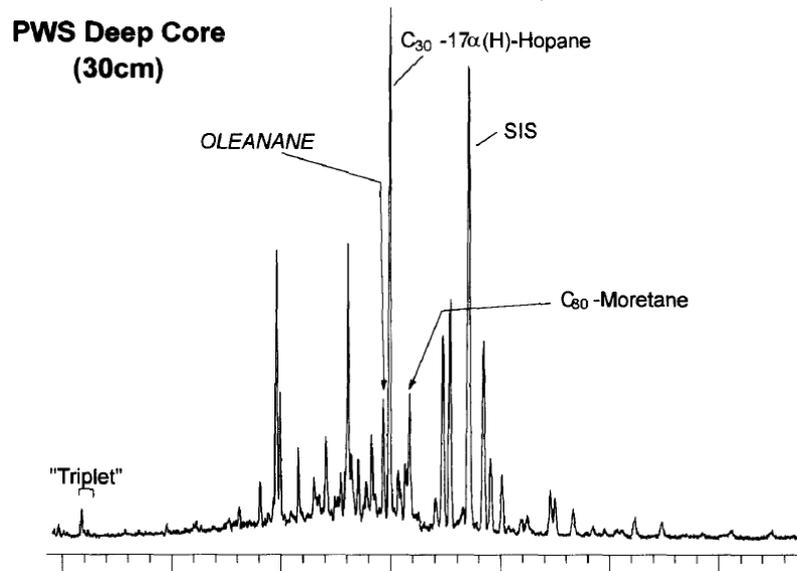


Figure 50 : Analyse par CG/SM des biomarqueurs, cas de sédiments pré-déversement (Bence et al., 1996).

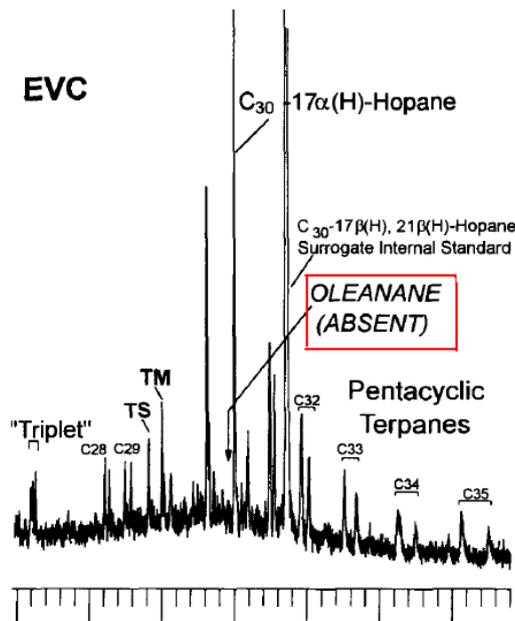


Figure 51 : Analyse par CG/SM des biomarqueurs, cas de sédiments contaminés par l'Exxon Valdez (Bence et al., 1996).

Qui plus est, le triterpane 18α(H)-oléanane, non présent dans le pétrole de l'Exxon Valdez (Figure 51), est présent dans le pétrole de Katalla (Figure 52).

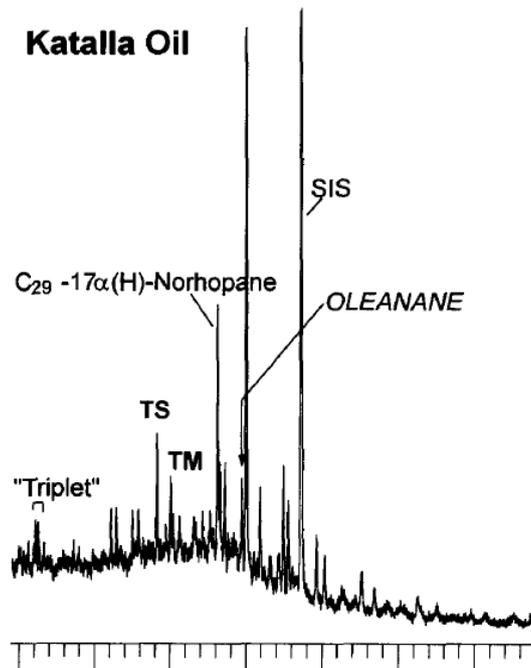


Figure 52 : Analyse par CG/SM des biomarqueurs, cas du pétrole de Katalla (Bence et al., 1996).

c) Conclusion

Les ratios des HAP et du dibenzothiophène analysés dans les sédiments ont permis de faire le distinguo entre le pétrole déversé par l'Exxon Valdez et le pétrole imputable au bruit de fond. Les ratios dibenzothiophène/phénanthrène ont été particulièrement intéressants à cet égard.

La présence de 18 α (H)-oléanane dans les sédiments prélevés à 10 cm de profondeur (et absent dans le pétrole déversé par l'Exxon Valdez) confirme une autre origine de la contamination (cette contamination constituant le bruit de fond).

Cette seconde source provient du déversement du pétrole brut de Katalla. En effet, la plus grande partie de ce pétrole brut était temporairement stockée dans des cuves dans le détroit de Prince William. En 1964, un tremblement de terre a provoqué la rupture des cuves et le déversement de leur contenu.

Au vu de ces informations, il a été possible de cartographier les zones impactées directement par les hydrocarbures transportés par l'Exxon Valdez.

7.1.5. Identification d'échantillons fortement dégradés par utilisation des biomarqueurs

a) Description et protocole

En 1970, 10 000 tonnes de pétrole brut (Bunker C) se sont échappés des cuves du pétrolier Arrow. L'impact de la marée noire dans la baie de Chedabucto a été important. Les rivages ont été pollués à 50 % ; pour autant, seulement 15 % ont été traités (Wang *et al.*, 1994).

Une vingtaine d'années plus tard, la plupart des rivages ne présentent plus aucune trace de pollution aux hydrocarbures (cette disparition est liée à des processus de dégradation

physique et/ou biologiques). Cependant, quelques zones sont encore contaminées. Tout laisse à penser que ces résidus sont ceux de l'Arrow mais ceci demande à être confirmé via des caractérisations chimiques ad hoc.

Au total, 11 échantillons de sédiments ont été prélevés dans les zones autour de Black Duck Lagoon et à l'extrémité est de Rabbit Island (Figure 53). Ces deux sites ont été les plus fortement touchés en 1970 ; ils font également partie des derniers sites présentant encore des traces de pollution en 1992.

Les analyses de ces sédiments portent sur les composés suivants :

- n-alcane ;
- HAP ;
- Biomarqueurs (triterpanes et stéranes).

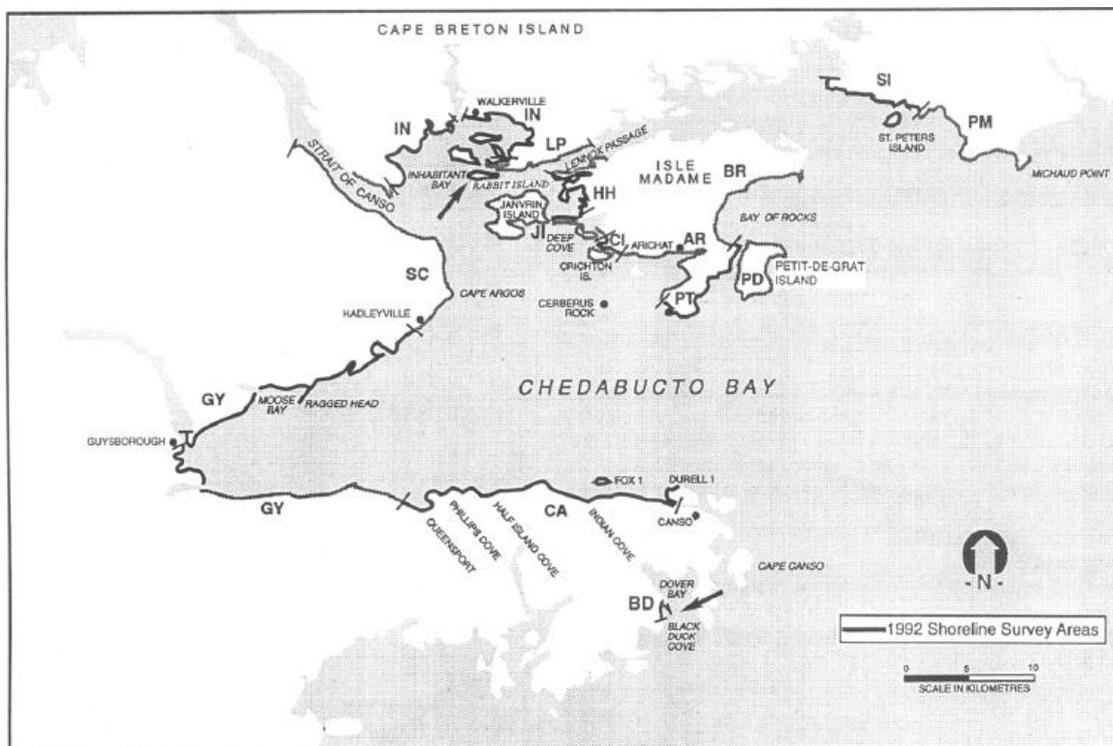


Figure 53 : Schéma de description géographique du site (Wang et al., 1994).

Les techniques d'analyses utilisées comprennent la CG/DIF et la CG/SM.

b) Résultats et discussions

• Analyse par CG/DIF

La Figure 54 compare les différents profils chromatographiques de différents échantillons de sédiments obtenus en CG/DIF.

Les échantillons analysés sont fortement dégradés. Les chromatogrammes obtenus par CG/DIF ne sont, par conséquent, pas utilisables pour l'identification de la source de contamination.

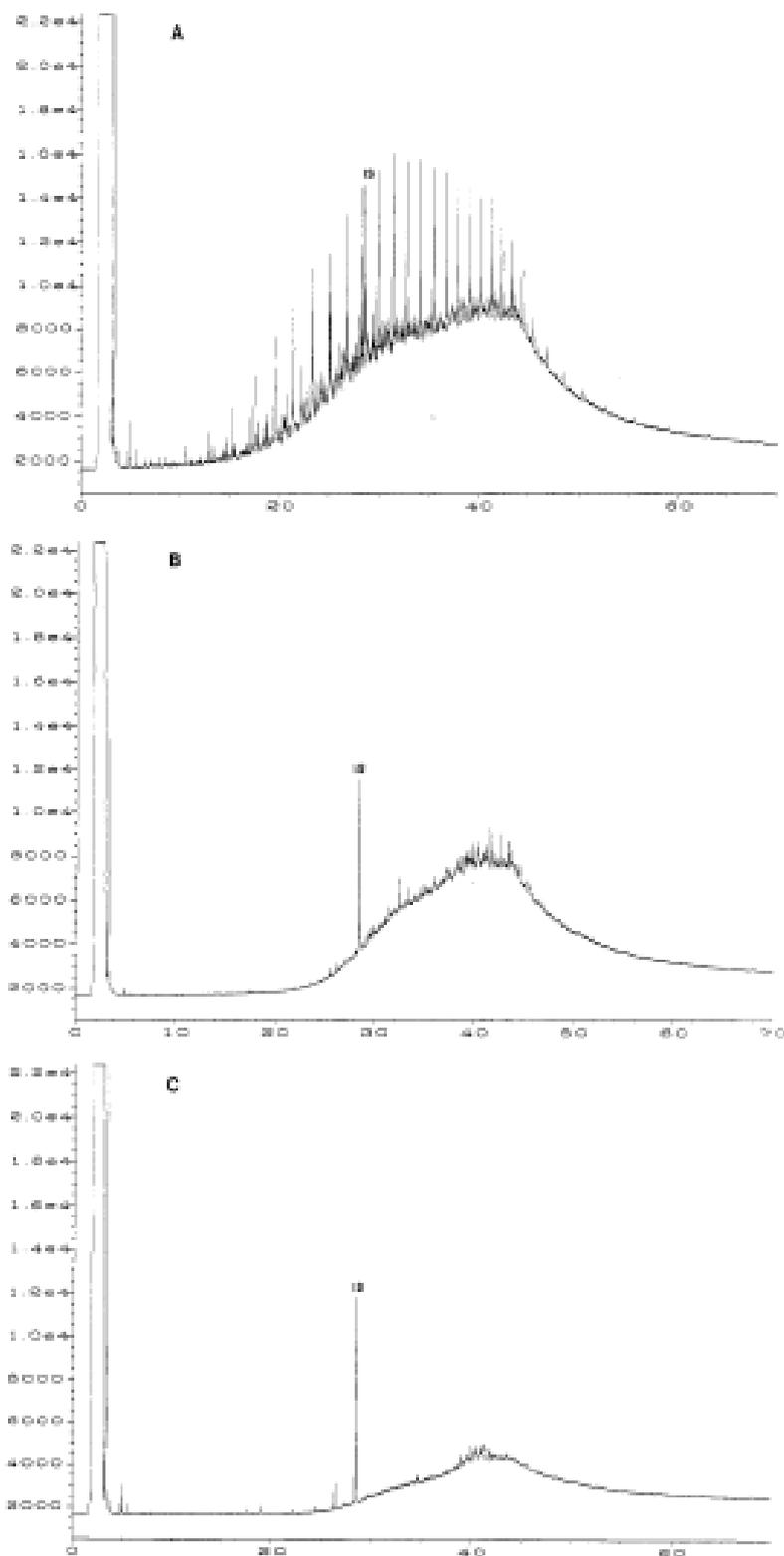


Figure 54 : Analyse par CG/DIF des échantillons S-6 (A), S-2 (B) et S-1 (C) (Wang et al., 1994).

• Analyse par CG/SM

Le chromatogramme obtenu par CG/SM de la source de pétrole vieilli (Figure 55-A) montre un mélange essentiellement dominé par la présence de C_9 - C_{40} avec un maximum autour de C_{21} . On constate aussi la présence d'isoprénoïdes avec une forte abondance de pristane (Pr) et phytane (Ph).

À l'opposé, dans l'échantillon S-4 et les autres échantillons assimilés, les n-alcanes, y compris les cinq isoprénoïdes moins dégradables (2,6,10 - triméthylododécane, 2,6,10-triméthyltridecane, norpristane, pristane et phytane) ont disparu en quasi-totalité, ce qui indique que ces échantillons ont subi une forte dégradation. Par ailleurs, les chromatogrammes des échantillons présentent une « bosse » typique d'un mélange d'hydrocarbures complexes non résolus en CG ; cette « bosse » est caractéristique d'un pétrole fortement altéré et biodégradé. Tous les autres échantillons analysés présentent le même profil que l'échantillon S-4.

L'analyse des n-alcanes par CG/SM ne permet donc pas de conclure quant à la corrélation entre la source de pollution et les échantillons.

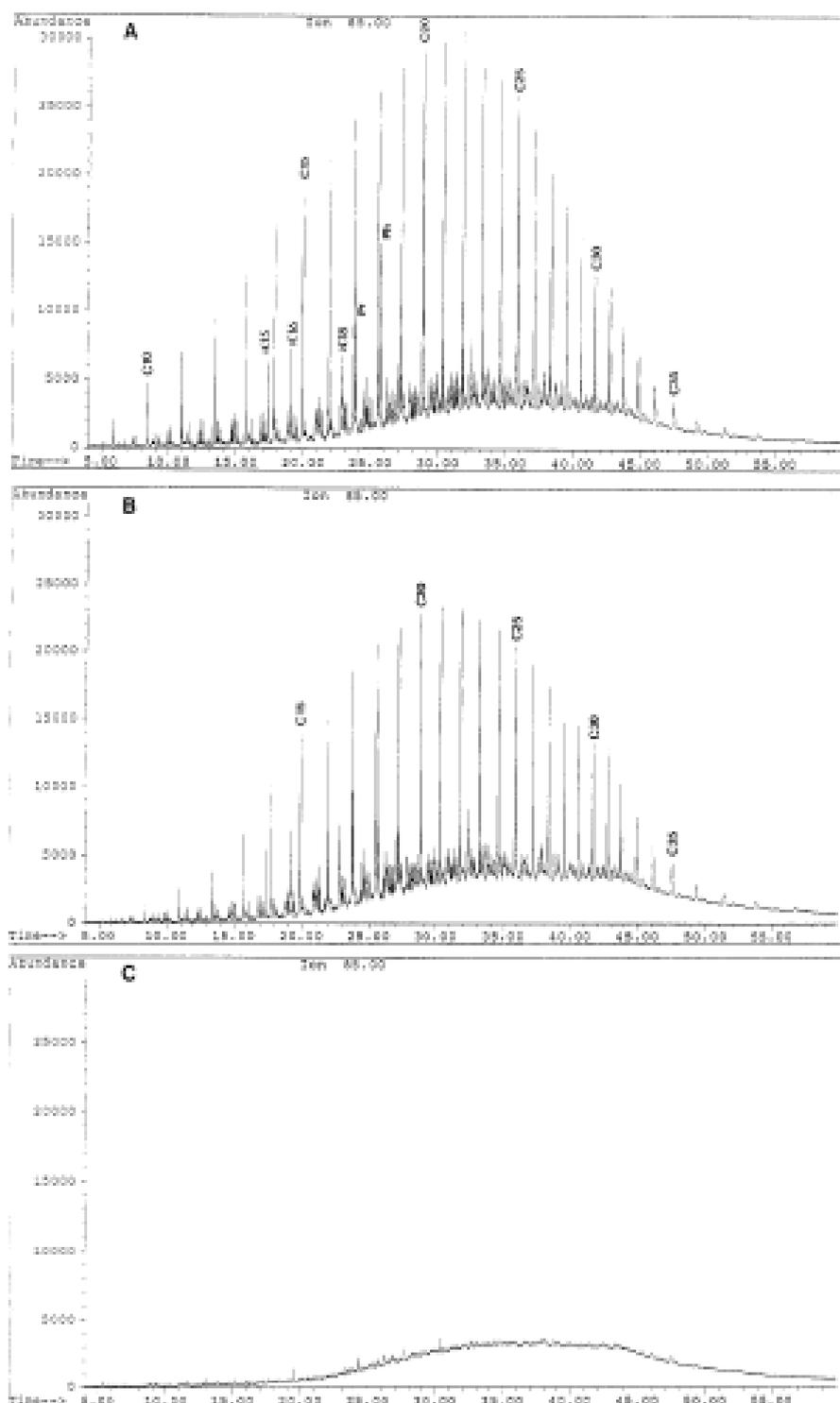


Figure 55 : Analyse par CG/SM des échantillons pétrole brut vieilli (A), S-6 (B) et S-4 (C) (Wang et al., 1994).

Une analyse des HAP est effectuée par CG/SM afin d'établir la distribution de ces composés et les ratios dans les échantillons de sédiments (Tableau 32).

| source oil | S-A | S-2 | S-3 | S-4 | S-5 | |
|---|------------------|------------------|--------------------|------------------|------------------|-------------------|
| sum of naphs | 9199 | 113 | 17 | 201 | 370 | 257 |
| sum of phens | 1510 | 684 | 154 | 864 | 991 | 639 |
| sum of dibens | 1006 | 414 | 131 | 494 | 709 | 664 |
| sum of fluos | 323 | 173 | 25 | 180 | 244 | 215 |
| sum of chrys | 196 | 190 | 113 | 186 | 189 | 272 |
| total | 12233 | 1575 | 440 | 1925 | 2503 | 2047 |
| C ₂ D/C ₂ P | 0.85 | 0.88 | 1.8 | 0.85 | 0.98 | 1.2 |
| C ₃ D/C ₃ P | 0.78 | 0.64 | 1.4 | 0.67 | 0.83 | 1.1 |
| chrysa/phens | 0.13 | 0.28 | 0.73 | 0.21 | 0.19 | 0.43 |
| chrysa/dibens | 0.19 | 0.46 | 0.86 | 0.38 | 0.27 | 0.41 |
| relative ratios of C ₆ C:C ₁ C:C ₂ C:C ₃ C | 0.78:1.2:1.5:1.0 | 0.75:1.1:1.4:1.0 | 0.49:0.61:0.98:1.0 | 0.59:1.1:1.3:1.0 | 0.76:1.1:1.4:1.0 | 0.44:0.98:1.3:1.0 |

| | S-6 | S-7 | S-8 | S-9 | S-1 | S-10 |
|---|------------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| sum of naphs | 1192 | 124 | 305 | 4 | 4 | 13 |
| sum of phens | 1466 | 871 | 706 | 125 | 13 | 15 |
| sum of dibens | 935 | 574 | 724 | 46 | 2 | 7 |
| sum of fluos | 332 | 169 | 287 | 10 | 195 | 3 |
| sum of chrys | 189 | 256 | 244 | 195 | 89 | 23 |
| total | 4115 | 1994 | 2265 | 380 | 302 | 60 |
| C ₂ D/C ₂ P | 0.85 | 0.79 | 2.4 | 1.9 | 0.22 | 0.65 |
| C ₃ D/C ₃ P | 0.77 | 0.95 | 0.96 | 1.3 | 0.60 | 0.65 |
| chrysa/phens | 0.13 | 0.29 | 0.35 | 1.6 | 6.7 | 1.5 |
| chrysa/dibens | 0.20 | 0.45 | 0.34 | 4.3 | 55 | 3.4 |
| relative ratios of C ₆ C:C ₁ C:C ₂ C:C ₃ C | 0.73:1.1:1.4:1.0 | 0.50:1.6:1.3:1.0 | 0.49:1.0:1.3:1.0 | 0.25:0.50:0.96:1.0 | 0.30:0.51:0.96:1.0 | 0.19:0.21:0.52:1.0 |

Tableau 32 : Distribution des HAP dans les sédiments (Wang et al., 1994).

La comparaison entre l'échantillon issu du pétrole vieilli et l'échantillon S-6 met en lumière trois points importants :

- S-6 et le pétrole vieilli présentent les mêmes ratios chrysène/phénanthrène (0,13) et chrysène/dibenzothiophène (0,19 et 0,20, respectivement) ;
- les concentrations en phénanthrènes, dibenzothiophènes et chrysènes sont proches ;
- les ratios relatifs C₀-:C₁-:C₂-:C₃-chrysène sont quasi identiques (respectivement 0,78:1,16:1,48:1,00 et 0,73:1,11:1,40:1,00).

Il est donc possible de conclure que l'échantillon S-6 présente une composition chimique similaire à celle du pétrole source même s'il a été plus altéré. Cependant, cette conclusion n'est possible que pour cet échantillon. En effet, les autres échantillons présentent une composition chimique en HAP différente de celle de la source.

L'analyse de la plupart des échantillons montre que le pétrole a subi une dégradation importante, qui se caractérise par la perte totale des n-alcanes et isoprénoides et la perte en quasi-totalité des naphthalènes. Aussi, si l'on devait se baser uniquement sur la comparaison des composés saturés et la distribution des HAP, il serait extrêmement difficile, voire impossible, de confirmer que les échantillons âgés de 22 ans proviennent de la même source.

Les analyses de triterpanes ont été réalisées par la suite. Deux critères ont été utilisés pour faire correspondre les échantillons à la source :

- vérifier que le profil de distribution des fragments m/z 191 et 217 sont les mêmes et ;
- vérifier si le calcul des ratios de certaines paires de composés cibles hopane et stérane sont identiques.

Les figures suivantes présentent les chromatogrammes obtenus par CG/SM des fragments m/z 191 (Figure 56) et 217 (Figure 57).

Les mesures par CG/SM montrent une forte cohérence des profils chromatographiques de la source de pétrole vieillie et des échantillons (représentés ici par S-4).

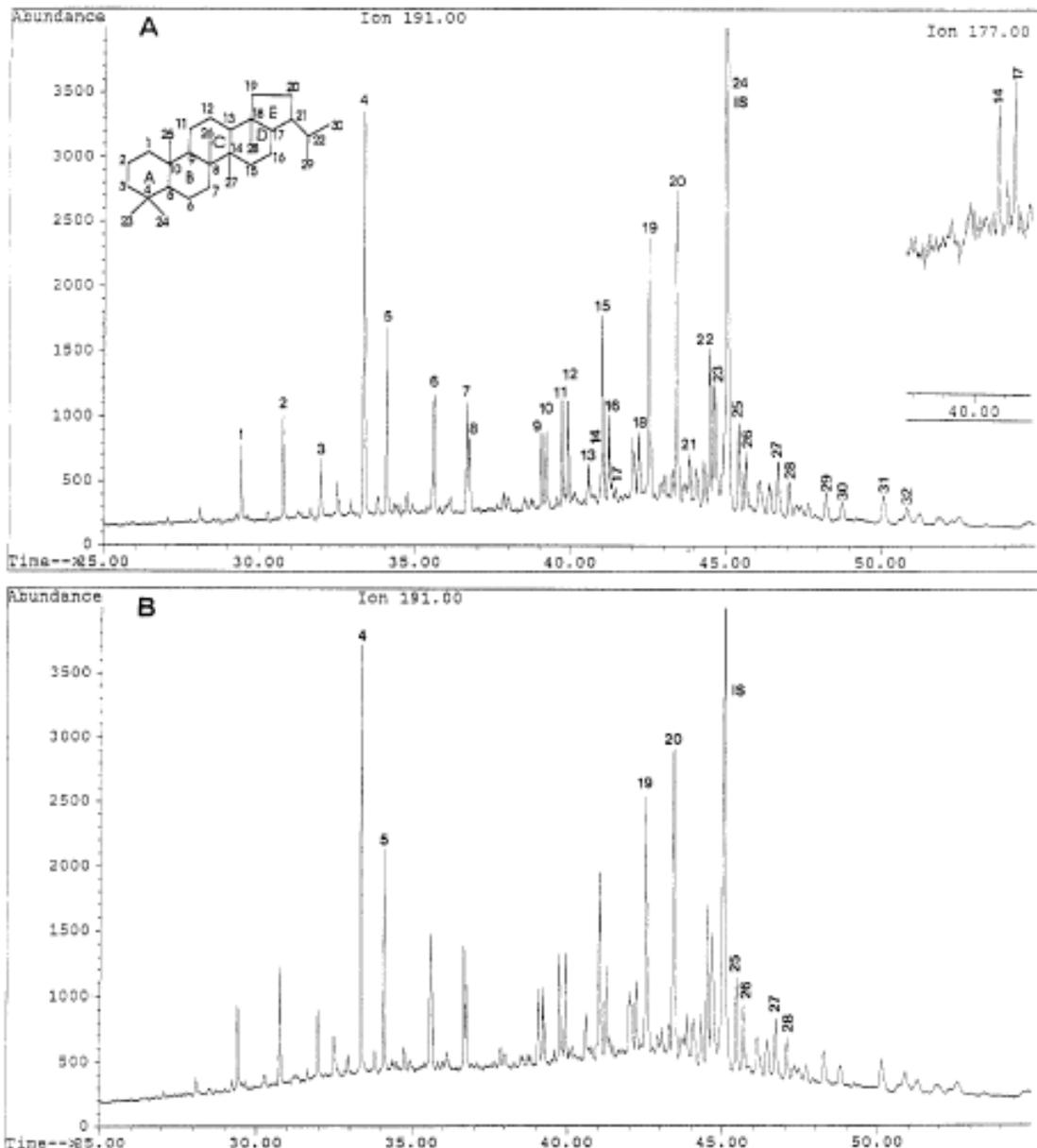


Figure 56 : Distribution des triterpanes ($m/z = 191$) pour la source de pétrole vieillie (A) et pour l'échantillon S-4 (B) (Wang et al., 1994).

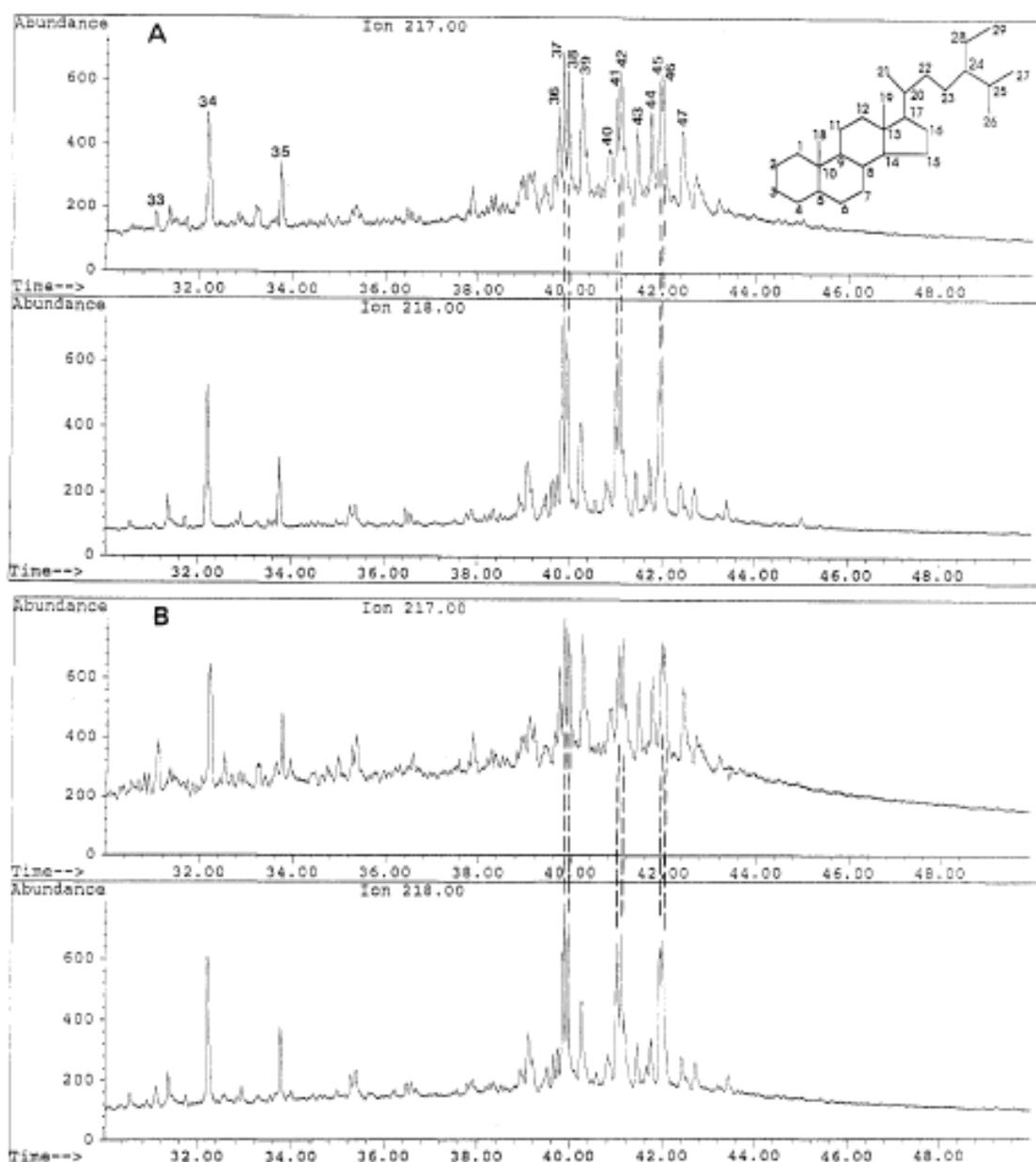


Figure 57 : Distribution des stéranes ($m/z = 217$ et 218) pour la source de pétrole vieilli (A) et l'échantillon S-4 (Wang et al., 1994).

De plus, les ratios calculés pour 5 paires de hopane sont quasiment les mêmes (Tableau 33).

| sample | hopanes | | | | | | | steranes | | | |
|-------------------------|---|---|---|---|--------------------------------------|---|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---|---|
| | C ₂₃ triterpanes ($\mu\text{g/g}$ of TSEM) | C ₂₄ triterpanes ($\mu\text{g/g}$ of TSEM) | C ₂₉ $\alpha\beta$ - ($\mu\text{g/g}$ of TSEM) | C ₃₀ $\alpha\beta$ - ($\mu\text{g/g}$ of TSEM) | C ₂₃ / C ₂₄ | T ₉ / T _m ^a | C ₂₉ / C ₃₀ | C ₃₂ S/ (S+R) | C ₃₃ S/ (S+R) | C ₂₈ $\alpha\beta\beta$ / ($\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha$) | C ₂₉ $\alpha\beta\beta$ / ($\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha$) |
| weathered source oil | 104 | 50 | 91 | 106 | 2.07 | 0.26 | 0.86 | 0.60 | 0.62 | 0.55 | 0.52 |
| S-A | 146 | 71 | 125 | 145 | 2.05 | 0.27 | 0.86 | 0.58 | 0.63 | 0.58 | 0.52 |
| S-2 | 122 | 59 | 112 | 134 | 2.05 | 0.28 | 0.84 | 0.60 | 0.63 | 0.56 | 0.53 |
| S-3 | 203 | 99 | 157 | 183 | 2.06 | 0.26 | 0.86 | 0.58 | 0.62 | 0.57 | 0.51 |
| S-4 | 147 | 67 | 117 | 136 | 2.07 | 0.27 | 0.86 | 0.58 | 0.61 | 0.56 | 0.52 |
| S-5 | 121 | 57 | 115 | 132 | 2.10 | 0.27 | 0.87 | 0.57 | 0.62 | 0.56 | 0.52 |
| S-6 | 115 | 57 | 92 | 107 | 2.06 | 0.26 | 0.86 | 0.59 | 0.62 | 0.55 | 0.51 |
| S-7 | 166 | 79 | 125 | 143 | 2.09 | 0.27 | 0.87 | 0.57 | 0.63 | 0.56 | 0.53 |
| S-8 | 153 | 74 | 118 | 137 | 2.07 | 0.28 | 0.86 | 0.57 | 0.62 | 0.58 | 0.51 |
| S-9 | 77 | 39 | 104 | 120 | 1.98 | 0.29 | 0.86 | 0.61 | 0.64 | 0.56 | 0.53 |
| S-1 | 5 | 8 | 32 | 37 | 0.62 | 0.31 | 0.87 | 0.60 | 0.61 | 0.60 | 0.54 |
| S-10 | 40 | 40 | 53 | 60 | 1.00 | 0.36 | 0.89 | 0.57 | 0.60 | 0.59 | 0.52 |

^a Ts: 18 α (H),21 β (H)-22,29,30-trisnorhopane; Tm: 17 α (H),21 β (H)-22,29,30-trisnorhopane.

Tableau 33 : Résultats des ratios des hopanes et steranes des échantillons (Wang et al., 1994).

d) Conclusion

Les résultats obtenus indiquent que, après 22 ans, la plupart des n-alcanes (dont les isoprénoïdes) ont été dégradés et, que les HAP et leurs homologues alkylés ont été fortement dégradés. Cependant, les biomarqueurs (triterpanes et stéranes) n'ont pas été altérés. L'analyse de ces biomarqueurs prouve que tous les échantillons proviennent de la même source.

7.2. UTILISATION DE LA SIGNATURE ISOTOPIQUE

7.2.1. Caractérisation par isotopie du carbone d'une pollution multiple aux HAP

a) Description

La station McMurdo regroupe une part importante des activités de recherche américaine en Antarctique. Ces activités ont contaminé les sols, les eaux souterraines et les littoraux ; les pollutions mises en évidence concernent plus particulièrement les hydrocarbures pétroliers (Kim *et al.*, 2006).

L'objectif de l'utilisation des isotopes stables du carbone des HAP était de faire la différence entre la pollution imputable à la station et le bruit de fond. La figure suivante présente le plan de localisation des points de prélèvement des sédiments.

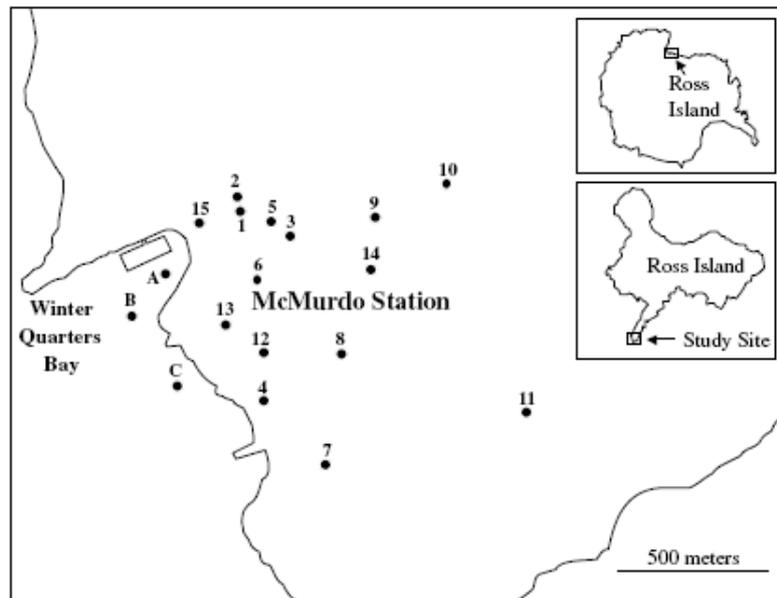


Figure 58 : Description géographique du site et des points de prélèvements (Kim et al., 2006).

Les analyses des HAP dans les sédiments ont été réalisées par CG couplée à un spectromètre de masse de rapport isotopique (SMRI). La figure 59 représente les ratios isotopiques obtenus pour le naphthalène qui a la particularité de peu se dégrader dans les conditions rencontrées. Le ratio $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ du naphthalène n'évolue pas ; il est, par conséquent, similaire au droit de la source de pollution et dans les milieux impactés.

b) Résultats et discussions

Les ratios d'isotopes stables du carbone du naphthalène dans les échantillons « Fueling stations » « old oil tanks » et « helipad » varient entre -25,0 ‰ et -22,8 ‰ (Figure 59). Ces ratios sont proches et ont donc une origine commune. La principale source de contamination serait le carburant utilisé sur la base.

L'échantillon « Machine shop », appauvri en ^{13}C , se distingue des autres sources. La source de contamination ne serait pas uniquement le carburant mais également les émissions de véhicules, de déchets, de lubrifiants, etc.

Les sédiments marins (échantillon « marine sediments ») ne sont pas uniquement contaminés par le carburant. Les résultats suggèrent que d'autres sources de naphthalène (et de méthyl-naphthalène) contribuent à la contamination en HAP ; les résultats reflètent l'accumulation de multiples sources de contamination (différents déversements d'hydrocarbures pétroliers ont en effet été rapportés par le passé).

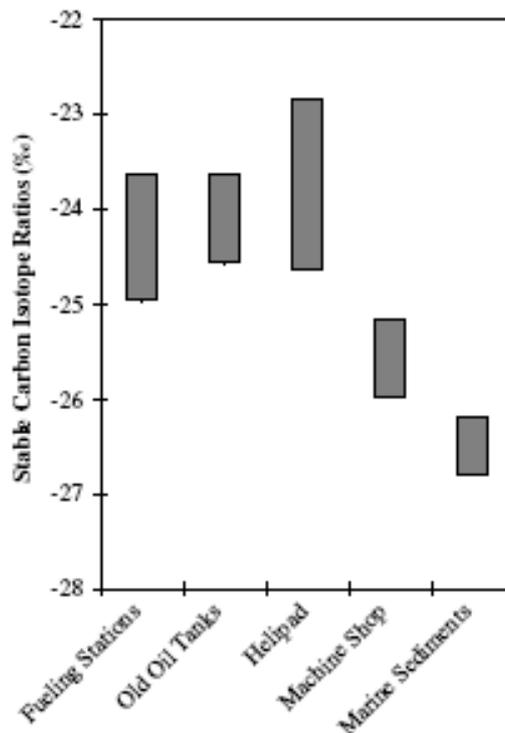


Figure 59 : Ratios isotopiques du carbones dans les échantillons d'étude (Kim et al., 2006).

c) Conclusion

Les ratios des isotopes du carbone du naphthalène ont été obtenus par CG/SMRI. La comparaison de ces ratios pour différents échantillons a permis l'identification de plusieurs sources de contamination.

7.2.2. Mise en évidence d'une biodégradation d'hydrocarbures aromatiques

a) Description

Cet exemple, tiré du projet de recherche ATTENA, concerne une ancienne cokerie (site ATTENA 2). Cette dernière a été construite en 1919 et a fonctionné pendant environ 50 ans. Deux sources de pollution aux HAP ont été mises en évidence : deux mares à goudrons au Sud et au Nord du site. La mare Nord a été vidée en 1992 et la mare Sud a été excavée en 2004. On estime aujourd'hui que toutes les sources de goudron dans les sols (ZNS) ont été éliminées. Seuls quelques résidus épars, impossible à excaver car trop petits, auxquels s'ajoutent des goudrons ayant probablement migrés jusqu'au fond de l'aquifère, constituent une source résiduelle de pollution.

L'étude a porté sur la caractérisation isotopique ($\delta^{13}\text{C}$ et δD) des hydrocarbures aromatiques (BTEX et naphthalène) en différents points de l'aquifère. Ces analyses ont été effectuées par HS PME – CG-C/TC-SMRI (Blessing *et al.*, 2012).

b) Résultats

Sur l'ensemble des 7 piézomètres analysés, seulement 4 ont montré des concentrations suffisantes ($\geq 5 \mu\text{g/L}$ par composé) pour une analyse isotopique fiable du carbone. Pour une

analyse isotopique fiable en hydrogène, les concentrations nécessaires doivent être au moins 6 fois plus élevées. C'est pourquoi, seulement 3 piézomètres ont pu être pris en compte.

Les valeurs isotopiques en $\delta^{13}\text{C}$ du benzène et du naphthalène, présents dans les piézomètres à une concentration suffisante (Figure 60), correspondent à des valeurs typiquement retrouvées pour une source de pollution aux goudrons de cokerie.

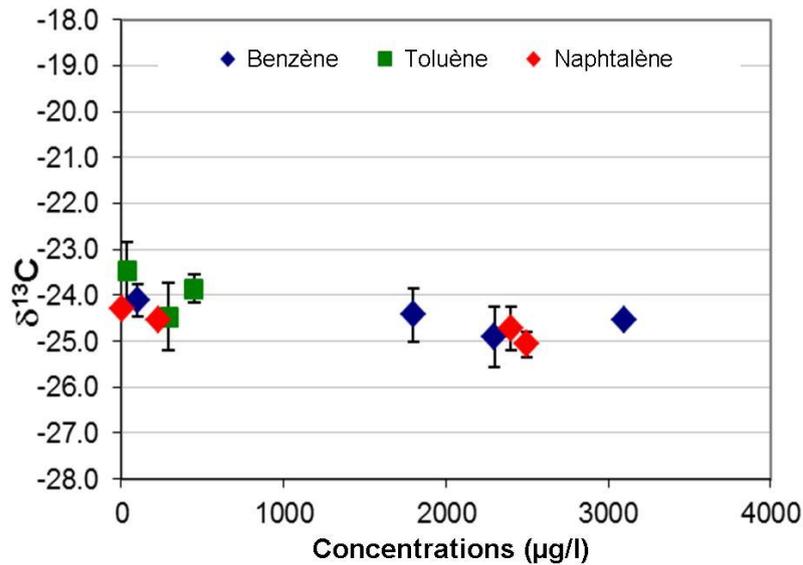


Figure 60 : Résultats isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ versus concentrations - site ATTENA 2 campagne de 2009 (Blessing et al., 2012).

Le fractionnement isotopique en hydrogène a permis de mettre en évidence l'existence de la biodégradation naturelle pour les trois composés majeurs (benzène, toluène et naphthalène) sur site. Les résultats montrent que les processus de dégradation *in situ* suivent le modèle Rayleigh (illustré avec l'exemple de toluène dans la Figure 61).

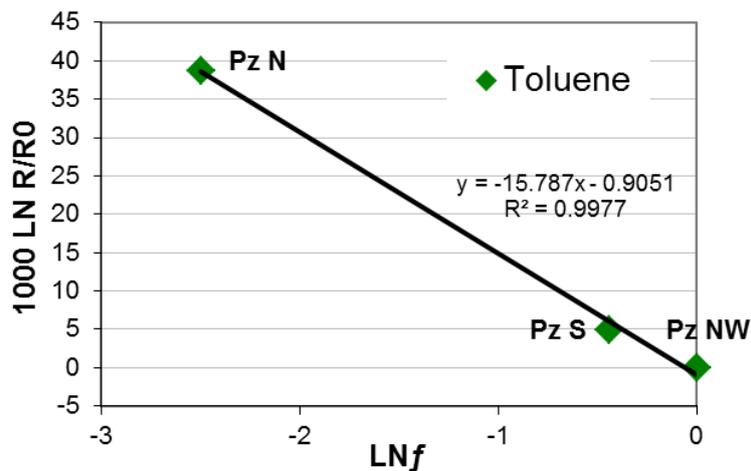


Figure 61 : Résultats isotopiques δD du toluène (modèle Rayleigh) analyse sur le site ATTENA 2 en 2009 (Blessing et al., 2012).

Il faut noter que le graphe se base sur trois points seulement, la robustesse de ce graphe reste donc précaire.

Le facteur d'enrichissement du toluène calculé pour ce site (ϵ_{field} d'environ -16 ‰) correspond à une valeur reportée dans la bibliographie pour le fractionnement isotopique en hydrogène du toluène en conditions méthanogéniques. Néanmoins, ce facteur est beaucoup plus faible que les valeurs reportées pour une dégradation en conditions sulfato-réductrices (rencontrées au droit du site). Cela indique que des processus autre qu'une biodégradation sont aussi en partie responsables d'une diminution des concentrations sur ce site (par exemple une dilution par des processus d'advection).

c) Conclusion

Le site pollué aux HAP a été décontaminé (excavation des sources de pollution en ZNS). Cependant, des sources de pollution résiduelle libèrent encore des HAP dans le milieu. Une décontamination complète du site n'étant pas économiquement possible, une étude de faisabilité technico-économique de traitement par atténuation naturelle a été réalisée. La biodégradation des BTEX et du naphthalène a pu être mise en évidence par l'analyse isotopique de ces composés. La comparaison des facteurs d'enrichissement a également permis de mettre en évidence que d'autres processus sont impliqués dans la diminution des concentrations en BTEX et en naphthalène sur le site en aval immédiat de la source (par exemple par dispersion).

7.2.3. Mise en évidence d'une biodégradation d'hydrocarbures aromatiques

a) Description

Cet exemple, tiré du projet de recherche ATTENA, concerne une station-service en activité (site ATTENA 3). Les travaux de modernisation de la station ont permis de mettre en évidence des terres polluées par des hydrocarbures. Les terres contaminées ont été excavées et envoyées, *pro parte*, en décharge, *pro parte*, en biocentre. Les eaux souterraines font l'objet d'une surveillance.

L'étude a porté sur la caractérisation isotopique ($\delta^{13}\text{C}$ et δD) des hydrocarbures aromatiques légers (BTEX) en différents points de l'aquifère. Les analyses isotopiques ont été effectuées par SPME – CG-C/TC-SMRI (Blessing *et al.*, 2012).

b) Résultats

Au total, 8 piézomètres ont fait l'objet de prélèvements en vue d'analyses isotopiques.

Le piézomètre Pz2 est localisé à proximité de la source principale de pollution. Dans un premier temps, les piézomètres localisés en amont et en aval hydraulique de Pz2 ont été prélevés afin de caractériser leurs signatures isotopiques.

Tous les prélèvements réalisés dans les piézomètres en amont de Pz2 ont montré des signatures isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$) de BTEX très différentes de celles rencontrées dans Pz2 et dans les ouvrages situés en aval de Pz2. Ceci traduit des pollutions d'origine différentes.

De plus, les valeurs isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$) des BTEX de la zone source (concentrations fortes en BTEX) sont comparables aux valeurs typiques des produits pétroliers ($\delta^{13}\text{C}_{\text{BTEX}}$ de l'essence/carburant entre -28 à -30 ‰). On peut donc en conclure que les valeurs retrouvées dans la zone source représentent les valeurs isotopiques initiales (Pz2).

Sur le site, dans la zone polluée, les eaux sont en conditions anaérobies. Dans ces conditions, les valeurs isotopiques du benzène restent stables quelles que soient les

concentrations mesurées, ce qui démontre que le benzène n'est pas biodégradé dans la zone étudiée (Figure 62).

Par ailleurs, on remarque une diminution des concentrations en toluène ainsi qu'un fractionnement isotopique significatif de cet élément, ce qui met en lumière une biodégradation naturelle. Ceci confirme les observations de la littérature qui montrent que, contrairement aux autres BTEX, le benzène ne se dégrade pas en conditions anaérobies.

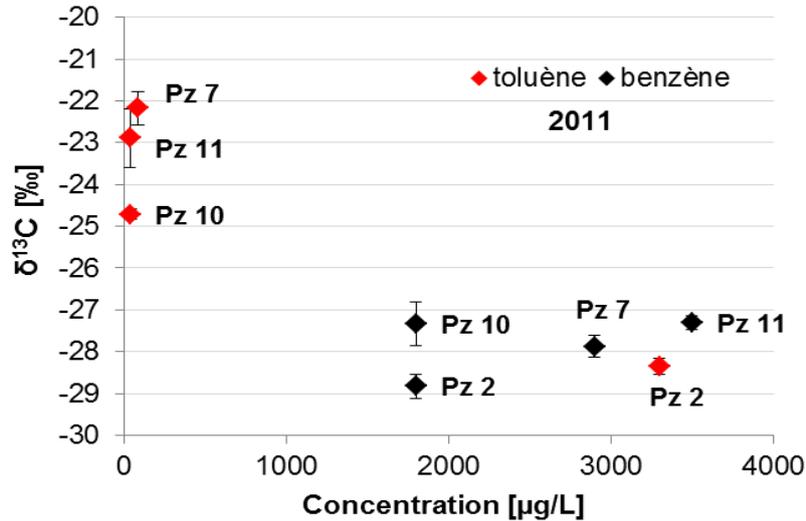


Figure 62 : Résultats isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ versus concentrations - site ATTENA 3 (Blessing et al., 2012).

c) Conclusion

Les analyses isotopiques réalisées au droit de l'ancienne station-service ont permis de démontrer l'existence de deux sources de pollution distinctes. Elles ont aussi permis de mettre en évidence un processus de biodégradation naturelle d'une partie des hydrocarbures analysés.

8. Conclusion

Les hydrocarbures représentent la plus importante source de pollution des sites et sols pollués. Leur présence dans les sols génère parfois des impacts sanitaires mais aussi une dégradation de la qualité des eaux souterraines. Les hydrocarbures pétroliers raffinés légers à moyens (essence, gasoil, kérosène) constituent la problématique la plus importante du fait de leur emploi conséquent et de leurs caractéristiques physico-chimiques et toxicologiques (solubilité, volatilité, toxicité importantes).

Ces produits pétroliers raffinés, composés de plusieurs milliers de molécules, sont des fractions dérivées du pétrole par distillation. Ainsi, les produits raffinés finis présentent le plus souvent une empreinte chimique unique caractéristique du pétrole brut d'origine et des procédés de raffinage.

Pour autant, il est difficile, dans certains cas, de faire une relation entre des sources de pollution et leurs impacts sur les eaux souterraines. Cette difficulté est liée à la complexité des hydrocarbures mais aussi aux phénomènes de transformation de ces derniers dans l'environnement (solubilisation, dégradation).

Le but de la forensie environnementale est de mettre en œuvre une démarche pour arriver à faire ce lien « sources-impacts ». Cette discipline scientifique a été mise au point pour apporter des réponses lorsqu'un conflit juridique a lieu en matière de responsabilité du pollueur. Celle-ci inclut alors une enquête, une interprétation et une présentation des preuves concernant la source, la composition, l'âge et l'étendue de la contamination.

Les outils analytiques disponibles pour la réaliser cette approche sont basés sur les empreintes chromatographiques et les empreintes isotopiques. Une approche graduée proportionnée à la problématique peut être envisagée :

- analyses chromatographiques :
 - méthodes mesurant la concentration totale en hydrocarbures (HT : ces méthodes génèrent un résultat unique qui représente la concentration combinée de tous les hydrocarbures pétroliers dans un échantillon,
 - méthodes mesurant la concentration d'une famille présente dans les hydrocarbures : ces méthodes permettent de séparer et de quantifier les différentes catégories d'hydrocarbures (par exemple, les composés saturés, les aromatiques...),
 - méthodes mesurant les concentrations individuelles de composés du pétrole : ces méthodes permettent de quantifier les concentrations de composés spécifiques qui pourraient être présents dans les échantillons contaminés par le produit pétrolier, comme le benzène, l'éthylbenzène, le toluène et des xylènes (BTEX), et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ;
- analyses isotopiques : ces méthodes sont basées sur la comparaison des ratios isotopiques ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) au niveau de la source et des impacts.

La chromatographie gazeuse (CG) ou liquide (CL) se révèle être une méthode analytique de choix pour la caractérisation des pollutions. Avec un détecteur à ionisation de flamme (DIF), elle permet d'obtenir un profil chromatographique global des constituants du produit pétrolier analysé. Lorsque les chromatogrammes sont bien résolus, la CG/DIF permet aussi de déterminer les rapports caractéristiques des isoprénoïdes :

- le rapport Pristane/Phytane : ratio stable quel que soit le degré de vieillissement de l'hydrocarbure analysé. Ce rapport permet ainsi de corréler/différencier deux hydrocarbures ;

- les rapports alcane/isoprénoïdes (nC17/Pristane ou nC18/Phytane) : ratios qui varient selon l'état de dégradation des produits pétroliers. Ce rapport permet ainsi de dater la pollution.

Couplée à un spectromètre de masse, la CG permet la quantification de certaines molécules (biomarqueurs, HAP polaires). La présence de biomarqueurs rares (isoprénoïdes, terpanes, stéranes, sesquiterpanes et diamandoides) permet de confirmer/infirmier la même origine de deux produits pétroliers. L'interprétation repose ensuite sur l'utilisation des rapports de ces biomarqueurs caractéristiques. Deux échantillons de même origine auront des rapports caractéristiques similaires. La probabilité de correspondance/relation entre deux échantillons croit alors avec le nombre de ratios de biomarqueurs similaires entre ces deux échantillons.

Le cas échéant, l'utilisation des ratios de biomarqueurs permettent d'appréhender le degré de biodégradation des échantillons (dans ce cas, on utilise des ratios entre certains biomarqueurs plus biodégradables que d'autres).

La modification importante du profil chromatographique des hydrocarbures au cours de la dégradation rend parfois difficile l'identification d'une source. Dans ce cas, les analyses peuvent être complétées par des analyses isotopiques. En effet, deux produits d'origine différente peuvent avoir des rapports d'isotopes stables différents. Les rapports isotopiques des composés organiques dépendent de leurs précurseurs chimiques et/ou de la méthode de synthèse utilisée pendant leur production. Sous réserve que les valeurs isotopiques initiales n'aient pas été modifiées par un fractionnement isotopique (dégradation), les polluants de différentes origines peuvent ainsi être discriminés directement par leur signature isotopique.

Par ailleurs, dans certaines conditions, il est possible de déterminer le degré de dégradation de certains polluants grâce à l'analyse des isotopes. Les processus destructifs tels que la biodégradation peuvent s'accompagner par un fractionnement isotopique significatif. En général, les bactéries vont avoir une préférence pour dégrader les molécules contenant des isotopes légers plutôt que les isotopes lourds. Par conséquent, la fraction des composés de départ s'enrichit en isotopes lourds. Un fractionnement isotopique isotope lourd/isotope léger s'opère alors.

La forensie environnementale est une discipline récente en plein essor. S'appuyant sur des techniques analytiques et interprétatives de pointe, elle a pour but de donner une réponse univoque pour déterminer une relation « sources-impacts » (« multiple-line-of-evidence »). De nouvelles technologies, telle que la biologie moléculaire, sont intégrées dans cette démarche. Ainsi, les techniques de « fingerprinting » basée sur la PCR (Polymerase Chain Reaction) commencent à être utilisées (Malandain *et al.*, 2012 ; Ball *et al.*, 2008). Son principe est basé sur l'analyse de l'ADN et de l'ARN des communautés bactériennes spécifiques aux milieux (et donc à une signature de pollution spécifique).

9. Références bibliographiques

Alimi, Trefiletti, Schug, Ertel (2001) - Localization and Identification of Contaminants - Literature Study- State of the art in contaminant fingerprinting.

Alvarez, Heathcote, Powers, (1998) - Cautions against interpreting gasoline release dates based on BTEX ratios in ground water. Ground water monitoring and remediation p. 69-76.

American Society for Testing and Materials (ASTM) (2000a) - Standard test methods for comparison of waterborne petroleum oils by gas chromatography, ASTM 3328D-00.

American Society for Testing and Materials (ASTM) (2000b) - Oils spill identification by gas chromatography and positive ion electron impact low resolution mass spectrometry, ASTM D5739-00.

Ball, Pretty, Mahmud (2008) - Environmental Forensics, Microbial techniques for environmental forensics, Issues in Environmental forensics, vol. 26, p. 17-37.

Bence, Burns (1995) - Fingerprinting hydrocarbons in the biological resources of the Exxon Valdez spill area. In: Wells, P.G., Butler, J.N., Hughes, J.S. (Eds.), Exxon Valdez Oil Spill: Fate and Effects in Alaska Waters. ASTM STP 1219. ASTM, Philadelphia, PA, p. 84-140.

Bence, Kvenvolden, Kennicut (1996) - Organic geochemistry applied to environmental assessments of Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill--a review, Org. Geochem. Vol. 24, no. 1, p. 7-42.

Blessing, Saada, Quiot (2012) - PROJET ATTENA - Mode Operatoire pour l'Utilisation des Méthodes Isotopiques dans le Cadre de la Démonstration d'Atténuation Naturelle, en cours de publication.

Bocard (2006) - Marées noires et sols pollués par des hydrocarbures, Enjeux environnementaux et traitement des pollutions, IFP publications, Ed TECHNIP.

Borke, Husers (2008) - Leitfaden, Natürliche Schadstoffminderung bei Teerolaltlasten, Technische Universität Dresden.

Brown, Boehm (1993) - The use of double ratio plots of polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH) alkyl homologues for petroleum source identification. In: Proceedings of the 1993 International Oil Spill Conference, American Petroleum Institute, Washington, DC, p. 799-801.

Cervantes, Van der Velde, Lettinga, Field (2000) - Quinones as terminal electron acceptors for anaerobic microbial oxidation of phenolic compounds, Biodegradation, no 11, p. 313-321.

Colombano (2009) - La mesure des hydrocarbures flottants, Journée technique d'information et de retour d'expérience sur les sites et sols pollués.

Colombano, Guérin, Saada, Hiez, Bomer (2008) - Les Diagnostics - Objectifs, enjeux & moyens, La mesure des hydrocarbures flottants, Journée Technique d'information et de retour d'expérience de la gestion des sols pollués, BRGM.

Christensen, Larsen (1993) - Method for determining the age of diesel spills in the soil, *Ground Water Monitoring and Remediation*, 13: 4 :142-149.

Darmendrail (2000) - Pollution localisée des sols et sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés, Partie 1, le constat de la contamination et de ses effets, chapitre II, *Activités et Sources de Pollution*, Académie des sciences, rapport n°44, Edition Tec&Doc.

Douglas, Uhler (1993) - Optimizing EPA methods for petroleum-contaminated site assessments, *Environ. Testing and Analysis*, 5, p. 46-53.

Douglas, Bence, Prince, McMillen, Butler (1996) - Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios. *Environ. Sci. Technol.* 30, p. 2332–2339.

Douglas, Emsbo-Mattingly, Stout, Uhler, MacCarthy (2007) - Introduction to Environmental forensics, Second edition, *Chemical fingerprinting methods*, Ed. Murphy & Morrison.

Dutkiewicz, Volk, Ridley, George (2003) - Biomarkers, brines and oil in the Mesoproterozoic, Roper Superbasin, Australia. *Geology* 31, p. 981-984.

Dutta, Harayama (2000) - Fate of crude oil by the combination of photooxidation and biodegradation, *Environ. Sci. Technol.*, 34, p. 1500-1505.

Edwards (1998) - Development of Fraction Specific Reference Doses (RfDs) and Reference Concentrations (RfCs) for Total Petroleum Hydrocarbons (HT), HT-CWGS, vol. 4.

Ehleringer, Cerling, West, Podlesak, Chesson, Bowen (2008) - Environmental Forensic, Spatial consideration of stable isotope analyses in environmental forensics, *Issues in Environmental Science and technology*, vol. 26.

Fedorak, Westlake (1983) - Microbial degradation of organic sulfure compounds in Prudhoe Bay crude oil, *Canadian J. Microbiology*, 29, 3, p. 292-296.

Fingas (1995) - A literature review of the physics and predictive modelling of oil spill evaporation. *J. Hazard. Mater.* 42, p. 157-175.

Garrett, Pickerring, Haith, Prince (1998) - Photooxidation of crude oils. *Environ. Sci. Technol.* 32, p. 3719-3723.

Gibbs (1990) - Gasoline additives - when and why, in SAE Technical paper series, International fuels and lubricants meeting and exposition, Tulsa, Oklahoma.

Gibbs (1993) - How gasoline has changed, in SAE Technical paper series, International fuels and lubricants meeting and exposition, Philadelphia, Pennsylvania.

Guibet (1997a) - Carburants et moteurs. Publications de l'Institut Français du Pétrole, vol. 1.

Guibet (1997b) - Carburants et moteurs. Publications de l'Institut Français du Pétrole, vol. 2.

Hessen (2005) - Auswertung von Mineralöl-Gaschromatogrammen, *Handbuch Altlasten*, Band 3, Teil 5.

INERIS (2005) - Hydrocarbures aromatiques polycyclique, Synthèse bibliographique relative au Kd et T1/2, Rapport d'étude

Johansen, Hansen, Mosbæk, Arvin (1997) - Identification of heteroaromatic and other organic compounds in ground water at creosote-contaminated sites in Denmark. *Ground Water Monit. Rem.* 17, p. 106-115 (1997).

Jordan, Payne (1980) - Fate and Weathering of Petroleum Spills in the Marine Environment: A Literature Review and Synopsis. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan.

Kaplan, Galperin, Alimi, Lee, Lu (1996) - Patterns of chemical changes during environmental alteration of hydrocarbon fuels, *Ground Water Monitoring and Remediation*, vol. 16, no 4, p. 113-124.

Kaplan (2003) - Age dating of environmental organic residues, *Environmental Forensics*, 4: p. 95-141.

Kim, Kennicutt, Qian (2006) - Molecular and stable carbon isotopic characterization of PAH contaminants at McMurdo Station, Antarctica, *Marine Pollution Bulletin* 52, p. 1585-1590.

Kropp, Goncalves, Andersson, Fedorak (1994a) - Bacterial transformations of benzothiophene and methylbenzothiophenes, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 7, p. 1348-1356.

Kropp, Goncalves, Andersson, Fedorak (1994b) - Microbially mediated formation of benzonaphthothiophene from benzo(b)thiophenes, *Appl. Environ. Microbiol.*, 60, 10, p. 3624-3631.

Kuhn, Suflita (1989) - Microbial degradation of nitrogen, oxygen and sulfur heterocyclic compounds under anaerobic conditions: studies with aquifer samples. *Environ. Toxicol. Chem.* 8, p. 1149-1158 (1989).

Leahy, Colwell (1990) - Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbial Rev.* 54, p. 305-315.

Li, Xiong, Yang, Xie, Li, Sun (2008) - Compound specific stable carbon isotopic composition of petroleum hydrocarbons as a tool for tracing the source oil spills, *Marine Pollution Bulletin* 58, p. 114-117.

Licht, Ahring, Arvin (1996) - Effects of electron acceptors, reducing agents, and toxic metabolites on anaerobic degradation of heterocyclic compounds. *Biodegradation* 7, p. 83-90 (1996).

Lyman, Reidy, Levy (1992) - Mobility and degradation of organic Contaminants in Subsurface Environments, C. K. Smoley, Inc. Chelsea, MI, 395 p.

Malandain, Entresangles, Baguelin, Vogel, Sibourg (2012) - La biologie moléculaire en forensie environnementale : quels outils, quelles applications ?, *Conférence Environmental Forensics*, Paris Sud.

Marchal, Penet, Solano-Serena, Vandecasteele (2003) - Gasoline and Diesel Oil Biodegradation. *Oil & Gas Science and Technology - Vol 58, N°4*, p. 441-448.

Martelain (2010) - Les méthodes utilisées en forensie environnementale, *Envir. Et Tech.*, n° 293.

Mazeas, Budzinski (2001) - Polycyclic aromatic hydrocarbon $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio measurement in petroleum and marine sediments. Application to standard reference materials and a sediment suspected of contamination from the Erika oil spill, *Journal of chromatography A*, 923, p. 165-176.

Mazeas (2004) - Évaluation de l'exposition des organismes aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans le milieu marin par le dosage des métabolites de HAP, Thèse de doctorat, Ecole doctorale sciences du vivant, géosciences, sciences de l'environnement, Université Bordeaux.

Meckenstock, Morasch B., Griebler C., Richnow HH. (2004) - Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers, JOURNAL OF CONTAMINANT HYDROLOGY, Volume: 75, Issue: 3-4, Pages: 215-255.

Meyer, Steinhart (2000) - Effect of heterocyclic PAHs (N, S, O) on the biodegradation of typical tar oil PAHs in a soil/compost mixture. Chemosphere 40, p. 359-367.

Michel, Hayes, Keenan, Saueur, Jensen, Narumalani (1993) - Contamination of nearshore subtidal sediments of Saudi Arabia from the Gulf War oil spill, Marine Pollution Bulletin, 27, p. 109-116.

O'Malley, Abrajano, Hellou (1994) - Determination of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of individual PAH from environmental samples: can PAH sources be apportioned?, Org. Geochem. Vol. 21, no 6/7, p. 809-822.

Oudijk (2007) - Utilisation des biomarqueurs pour distinguer l'origine de la pollution des eaux souterraines, 6ème Congrès-Exposition International sur les Sols, les Sédiments et les Eaux.

Oudijk (2009) - Age dating Heating oil releases, part 1 Heating oil composition and subsurface weathering, Environmental Forensics, 10:107-119.

Oudijk (2012) - The use of geochemical and isotopic data to distinguish catastrophic and chronic petroleum releases, Conférence Environmental Forensics, Paris Sud.

Page, Foster, Fickett, Gilfillan (1988) - Identification of petroleum sources in an area impacted by the Amoco Cadiz oil spill, Marine Pollution Bulletin, 19, p. 107-115.

Page, Boehm, Douglas, Bence (1995) - Identification of Hydrocarbon Sources in the Benthic Sediments of Prince William Sound and the Gulf of Alaska Following the Exxon Valdez Spill. In: Wells, P.G., Butler, J.N., Hughes, J.S. (Eds.), Exxon Valdez Oil Spill: Fate and Effects in Alaska Waters. ASTM, Philadelphia, PA, p. 41-83.

Philp, Jardé (2007) - Application of stable isotopes and radioisotopes in environmental forensics, Introduction to Environmental forensics, Second edition, Ed. Murphy & Morrison.

Powers, Hunt, Heermann, Corseuil, Rice, Alvarez (2003) - The Transport and Fate of Ethanol and BTEX in Groundwater Contaminated by Gasohol. Critical reviews in Environmental Science and Technology, v. 31, n° 1, p. 79-123.

Prince (1993) - Petroleum Spill Bioremediation in Marine Environment. Crit. Rev. Microbial 19, p. 217-242.

Ratledge (1978) - Degradation of aliphatic hydrocarbons. In: Watkinson, R.J.(Ed.), Development in biodegradation of hydrocarbons. Applied Sciences Publishers. Vol. 1., p. 1-46. London.

Saada, Nowak, Coquereau (2005) - État des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures, Rapport intermédiaire, Résultat de la phase 1, BRGM/RP-53739-FR.

Sauer, Brown, Boehm, Aurand, Michel, Hayes (1993) - Hydrocarbon source identification and weathering characterization of intertidal and subtidal sediments along the Saudi Arabian coast after the Gulf war oil spill. *Mar. Pollut. Bull.* 27, p. 117-134.

Sauer, Michel, Hayes, Aurand (1998) - Hydrocarbon characterization and weathering of oiled intertidal sediments along the Saudi Arabian Coast two years after the Gulf war oil spill. *Environ. Int.* 24, p. 43-60.

Schmidt T.C., Zwank L., Elsner M., Berg, Meckenstock R.U., Haderlein S.B. (2004) - Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments: a critical review of the state of the art, prospects, and future challenges, *ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY*, Volume: 378, Issue: 2, Pages: 283-300.

SGS (2006) - Comment analyser les HT ? (Total Petroleum Hydrocarbons) Distinction des fractions aromatiques et aliphatiques.

Sinke, le Hecho (1999) - Monitored Natural Attenuation: review of existing guidelines and protocols. TNO-Nicole report-TNO-MEP - R 99/313.

Solano-Serena, Marchal, Vandecasteele (2001) - Biodégradabilité de l'essence dans l'environnement : de l'évaluation globale au cas des hydrocarbures récalcitrants, Institut Français du Pétrole, Oil & Gas Science and Technology - Rev, vol. 56, no 5, p. 479-498.

Soltani (2004) - Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram-négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source de carbone, Thèse de doctorat de l'Université Paris 6.

Stout, Douglas, Uhler (2006) - Automotive Gasoline, Environmental Forensics Contaminant Specific Guide, Ed. Morrison and Murphy.

Stout, Wang (2008) - Environmental Forensic, Diagnostic Compounds for Fingerprinting Petroleum in the Environment, *Issues in Environmental Science and technology*, vol. 26.

Tissot, Welte (1984) - Petroleum formation and occurrence, Springer-Verlag, Berlin.

Vorhees, Weisman, Gustafson (1999) - Human health risk-based evaluation of petroleum release sites : Implementing the working group approach, HT-CWGS, vol. 5.

Wang, Fingas, Sergy (1994) - Study of 22-Year-Old Arrow Oil Samples Using Biomarker Compounds by CG/MS, *Environ. Sci. Technol.*, 28, p. 1733-1746.

Wang, Fingas, Page (1999) - Oil Spill Identification. *J. Chromatogr.* 843, p. 369-411.

Wang, Fingas, Sigouin (2001) - Characterization and identification of a "mystery" oil spill from Quebec (1999), *Journal of Chromatography A*, 909 p. 155-169.

Wang, Fingas (2003) - Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques, *Marine Pollution Bulletin* 47 (2003) p. 423-452.

Wang, Scott (2007) - Oil Spill Environmental Forensics, *Environmental Engineering*.

Wei, Moldowana, Peters, Wang, Xiang (2007) - The abundance and distribution of diamondoids in biodegraded oils from the San Joaquin Valley: implications for biodegradation of diamondoids in petroleum reservoirs, *Organic Geochemistry* 38, p. 1910-1926.

Weisman (1998) - Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media, HT-CWGS, vol. 1.

Whittaker, Pollard, Fallick, Preston (1996) - Characterisation of refractory wastes at hydrocarbon-contaminated sites - II, Screening of reference oils by stable carbon isotope fingerprinting, Environmental Pollution, vol. 94, no 2, p. 195-203.

Widdel, Rabus (2001) - Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons, Current Opinion in Biotechnology, no 12, p. 259-276.

Zamfirescu, Grathwohl (2001) - Occurrence and attenuation of specific organic compounds in the groundwater plume at a former gasworks site. J. Contam. Hydrol. 53, p. 407-427 (2001).

Annexe 1

Propriétés et toxicité des TPH (Total Petroleum Hydrocarbons) par fractions spécifiques et par familles

| Fractions de carbone des HT par famille et numéro CAS | Méthodes analytiques de l'EPA | Poids moléculaire (g/mol) | Pression de vapeur (mmHg) | Constante d'Henry (L-H ₂ O/L-Air, sans unité) | Coefficient de diffusion dans l'air (D ^{air} , cm ² /s) | Coefficient de diffusion dans l'eau (D ^w , cm ² /s) | Solubilité dans l'eau (20-25°C) (composant pur) (mg/L) | Coefficient d'adsorption (Koc) (mL/g) | Facteur de cancer, Oral (SF _o) (kg-jour/mg) | Facteur de cancer, Inhalation (SF _i) (kg-jour/mg) | Dose de référence, Oral (RfD _o) (mg/kg-jour) | Dose de référence, Inhalation (RfD _i) (mg/kg-jour) |
|---|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|--|---|---|--|---------------------------------------|---|---|--|--|
| ALIPHATIQUES | | | | | | | | | | | | |
| C ₅ -C ₆ 110-54-3 | 8260B | 81 | 2,66E+02 | 4,10E+01 | 8,57E-02 | 8,34E-06 | 3,60E+01 | 6,31E+02 | - | - | 6,00E-02 | 6,00E-02 |
| C ₇ -C ₈ 142-82-5 | 8260B | 100 | 4,80E+01 | 7,70E+01 | 6,69E-02 | 6,89E-06 | 5,40E+00 | 3,16E+03 | - | - | 6,00E-02 | 6,00E-02 |
| C ₉ -C ₁₀ 111-84-2 | 8260B | 130 | 5,00E+00 | 1,60E+02 | 6,44E-02 | 5,90E-06 | 4,30E-01 | 3,16E+04 | - | - | 1,00E-01 | 2,90E-01 |
| C ₁₁ -C ₁₂ 1120-21-4 | 8270B | 160 | 4,80E-01 | 1,60E+02 | 4,60E-02 | 5,19E-06 | 3,40E-02 | 3,16E+05 | - | - | 1,00E-01 | 2,90E-01 |
| C ₁₃ -C ₁₆ 544-76-3 | 8270B | 200 | 3,60E-02 | 1,60E+02 | 3,95E-02 | 4,50E-06 | 7,60E-04 | 5,00E+06 | - | - | 1,00E-01 | 2,90E-01 |
| C ₁₇ -C ₂₁ 544-76-3 | 8270B | 270 | 8,40E-04 | 1,10E+02 | 3,28E-02 | 3,76E-06 | 2,50E-06 | 4,00E+08 | - | - | 2,00E+00 | NA |
| C ₂₂ -C ₃₅ 629-78-7 | 8270B | 280 | 8,40E-04 | 1,10E+02 | 3,28E-02 | 3,76E-06 | 1,50E-06 | 4,00E+08 | - | - | 2,00E+00 | NA |

Tableau 1 - Propriétés et toxicité des Total Petroleum Hydrocarbons par fractions spécifiques et par familles (Edwards, 1998).

| Fractions de carbone des HT par famille et numéro CAS | Méthodes analytiques de l'EPA | Poids moléculaire (g/mol) | Pression de vapeur (mmHg) | Constante d'Henry (L-H ₂ O/L-Air, sans unité) | Coefficient de diffusion dans l'air (D ^{air} , cm ² /s) | Coefficient de diffusion dans l'eau (D ^w , cm ² /s) | Solubilité dans l'eau (20-25°C) (composant pur) (mg/L) | Coefficient d'adsorption (Koc) (mL/g) | Facteur de cancer, Oral (SF _o) (kg-jour/mg) | Facteur de cancer, Inhalation (SF _i) (kg-jour/mg) | Dose de référence, Oral (RfD _o) (mg/kg-jour) | Dose de référence, Inhalation (RfD _i) (mg/kg-jour) |
|--|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|--|---|---|--|---------------------------------------|---|---|--|--|
| AROMATIQUES | | | | | | | | | | | | |
| Benzène C ₆ 71-43-2 | 8260B | 78,11 | 9,50E+01 | 2,25E-01 | 8,80E-02 | 9,80E-06 | 1,78E+03 | 8,12E+01 | 2,90E-02 | 2,90E-02 | - | - |
| Toluène C ₇ 108-88-3 | 8260B | 92,13 | 2,85E+01 | 2,74E-01 | 8,57E-02 | 8,60E-06 | 5,15E+02 | 2,34E+02 | - | - | 2,00E-01 | 1,10E-01 |
| Ethylbenzène C ₈ 100-41-4 | 8260B | 106,2 | 9,50E+00 | 3,58E-01 | 7,50E-02 | 7,80E-06 | 1,52E+02 | 5,37E+02 | - | - | 1,00E-01 | 2,90E-01 |
| Xylènes C ₈ 1330-20-7 | 8260B | 106,2 | 8,59E+00 | 2,52E-01 | 7,85E-02 | 8,90E-06 | 1,98E+02 | 5,86E+02 | - | - | 2,00E+00 | 2,00E+00 |
| Naphtalène C ₁₀ 91-20-3 | 8260B | 128,19 | 2,76E-01 | 1,74E-02 | 5,90E-02 | 7,50E-06 | 3,10E+01 | 8,44E+02 | - | - | 2,00E-02 | 8,60E-04 |
| Méthyl tButyl Ether (MTBE) 1634-04-4 | 8260B | 88,146 | 2,49E+02 | 2,40E-02 | 7,92E-02 | 9,41E-05 | 4,30E+04 | 1,20E+01 | - | - | 5,00E-03 | 8,57E-01 |
| C ₉ -C ₁₀ (alkylbenzènes) 108-67-8 | 8260B | 120,2-134,22 | 5,00E+00 | 4,20E-01 | 6,00E-02 | 7,51E-06 | 1,10E+02 | 1,26E+03 | - | - | 4,00E-02 | 6,00E-02 |
| C ₁₁ -C ₁₃ (totalalkyls naphthalènes) 90-12-0 | 8270B | 142,2-176,2 | 5,00E-02 | 2,30E-02 | 4,80E-02 | 7,67E-06 | 1,45E+03 | 7,06E+03 | - | - | 4,00E-02 | 6,00E-02 |
| C ₁₂ -C ₂₂ (HAP) 56-55-3 | 8270B | 152,21-278,35 | 2,70E-03 | 4,12E-01 | 3,23E-02 | 1,66E-05 | 4,86E+01 | 6,29E+04 | - | - | 3,00E-02 | NA |

Tableau 1 - Propriétés et toxicité des Total Petroleum Hydrocarbons par fractions spécifiques et par familles (Edwards, 1998).

| Fractions de carbone des HT par famille et numéro CAS | Méthodes analytiques de l'EPA | Poids moléculaire (g/mol) | Pression de vapeur (mmHg) | Constante d'Henry (L-H ₂ O/L-Air, sans unité) | Coefficient de diffusion dans l'air (D ^{air} , cm ² /s) | Coefficient de diffusion dans l'eau (D ^w , cm ² /s) | Solubilité dans l'eau (20-25°C) (composant pur) (mg/L) | Coefficient d'adsorption (Koc) (mL/g) | Facteur de cancer, Oral (SF _o) (kg-jour/mg) | Facteur de cancer, Inhalation (SF) (kg-jour/mg) | Dose de référence, Oral (RfD _o) (mg/kg-jour) | Dose de référence, Inhalation (RfD _i) (mg/kg-jour) |
|---|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|--|---|---|--|---------------------------------------|---|---|--|--|
| HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES | | | | | | | | | | | | |
| Acénaphthylène C ₁₂ 208-96-8 | 8270B | 152,2 | 3,11E-02 | 3,39E-03 | 4,40E-02 | 7,53E-06 | 1,61E+01 | 2,77E+03 | - | - | 3,00E-02 | NA |
| Acénaphthène C ₁₂ 83-32-9 | 8270B | 154,21 | 1,14E-02 | 4,91E-03 | 4,21E-02 | 7,69E-06 | 3,80E+00 | 2,38E+03 | - | - | 6,00E-02 | 1,70E-02 |
| Fluorène C ₁₃ 86-73-7 | 8270B | 166,2 | 5,37E-03 | 3,19E-03 | 3,60E-02 | 7,88E-06 | 1,90E+00 | 3,90E+03 | - | - | 4,00E-02 | 1,10E-02 |
| Phénanthrène C ₁₄ 85-01-8 | 8270B | 178,2 | 8,51E-04 | 1,31E-03 | 3,30E-02 | 7,47E-06 | 1,10E+00 | 8,14E+03 | - | - | 3,00E-02 | NA |
| Anthracène C ₁₄ 120-12-7 | 8270B | 178,2 | 5,84E-04 | 1,60E-03 | 3,24E-02 | 7,74E-06 | 4,50E-02 | 7,69E+03 | - | - | 3,00E-01 | 8,57E-02 |
| Fluoranthène C ₁₆ 206-44-0 | 8270B | 202,3 | 6,54E-05 | 4,17E-04 | 3,02E-02 | 6,35E-06 | 2,60E-01 | 2,78E+04 | - | - | 4,00E-02 | 1,14E-02 |
| Pyrrène C ₁₆ 129-00-0 | 8270B | 202,3 | 8,89E-05 | 3,71E-04 | 2,70E-02 | 7,24E-06 | 1,32E-01 | 2,57E+04 | - | - | 3,00E-02 | 8,57E-03 |

Tableau 1 - Propriétés et toxicité des Total Petroleum Hydrocarbons par fractions spécifiques et par familles (Edwards, 1998).

| Fractions de carbone des HT par famille et numéro CAS | Méthodes analytiques de l'EPA | Poids moléculaire (g/mol) | Pression de vapeur (mm Hg) | Constante d'Henry (L-H ₂ O/L-Air, sans unité) | Coefficient de diffusion dans l'air (D ^{air} , cm ² /s) | Coefficient de diffusion dans l'eau (D ^w , cm ² /s) | Solubilité dans l'eau (20-25°C) (composant pur) (mg/L) | Coefficient d'adsorption (K _{oc}) (mL/g) | Facteur de cancer, Oral (SF _o) (kg-jour/mg) | Facteur de cancer, Inhalation (SF _i) (kg-jour/mg) | Dose de référence, Oral (RfD _o) (mg/kg-jour) | Dose de référence, Inhalation (RfD _i) (mg/kg-jour) |
|---|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|--|---|---|--|--|---|---|--|--|
| HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES | | | | | | | | | | | | |
| Benz(a)Anthracène C ₁₆ 56-55-3 | 8270B | 228,3 | 4,54E-06 | 2,34E-04 | 5,10E-02 | 9,00E-06 | 1,10E-01 | 1,02E+05 | 7,30E-01 | 7,30E-02 | - | - |
| Chrysène C ₁₈ 218-01-9 | 8270B | 228,3 | 8,06E-07 | 1,80E-04 | 2,48E-02 | 6,21E-06 | 1,50E-03 | 8,14E+04 | 7,30E-03 | 7,30E-03 | - | - |
| Benzo(b)Fluoranthène C ₂₀ 205-99-2 | 8270B | 252,32 | 5,07E-05 | 8,36E-04 | 2,26E-02 | 5,56E-06 | 1,50E-03 | 8,30E+04 | 7,30E-01 | 7,30E-01 | - | - |
| Benzo(k)Fluoranthène C ₂₀ 207-08-9 | 8270B | 252,32 | 3,09E-08 | 6,46E-06 | 2,26E-02 | 5,56E-06 | 8,00E-04 | 1,21E+05 | 7,30E-02 | 7,30E-02 | - | - |
| Benzo(a)Pyrène C ₂₀ 50-32-8 | 8270B | 252,3 | 1,60E-07 | 1,86E-05 | 4,30E-02 | 9,00E-06 | 3,80E-03 | 1,31E+05 | 7,30E+00 | 6,10E+00 | - | - |
| Indeno(1,2,3-cd)Pyrène C ₂₂ 193-39-5 | 8270B | 276,34 | 7,60E-07 | 2,07E-11 | 2,30E-02 | 4,41E-06 | 6,20E-02 | 8,00E+05 | 7,30E-01 | 6,10E-01 | - | - |
| Dibenzo(a,h)Anthracène C ₂₂ 53-70-3 | 8270B | 278,35 | 5,20E-10 | 1,58E-05 | 2,00E-02 | 5,24E-06 | 5,00E-04 | 7,41E+05 | 7,30E-01 | 6,10E-01 | - | - |

Tableau 1 - Propriétés et toxicité des Total Petroleum Hydrocarbons par fractions spécifiques et par familles (Edwards, 1998).

| Fractions de carbone des HT par famille et numéro CAS | Méthodes analytiques de l'EPA | Poids moléculaire (g/mol) | Pression de vapeur (mmHg) | Constante d'Henry (L-H ₂ O/L-Air, sans unité) | Coefficient de diffusion dans l'air (D ^{air} , cm ² /s) | Coefficient de diffusion dans l'eau (D ^w , cm ² /s) | Solubilité dans l'eau (20-25°C) (composant pur) (mg/L) | Coefficient d'adsorption (Koc) (mL/g) | Facteur de cancer, Oral (SF _o) (kg-jour/mg) | Facteur de cancer, Inhalation (SF _i) (kg-jour/mg) | Dose de référence, Oral (RID _o) (mg/kg-jour) | Dose de référence, Inhalation (RID _i) (mg/kg-jour) |
|---|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|--|---|---|--|---------------------------------------|---|---|--|--|
| HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES | | | | | | | | | | | | |
| Benzo(g, h, i) Perylene C ₂₀ 191-24-2 | 8270B | 268,36 | 1,69E-07 | 3,03E-05 | 4,90E-02 | 5,56 ^E -06 | 3,00E-04 | 3,11E+05 | - | - | 3,00E-02 | NA |

Tableau 1 - Propriétés et toxicité des Total Petroleum Hydrocarbons par fractions spécifiques et par familles (Edwards, 1998).

Annexe 2

Ratios recommandés pour les sesquiterpanes

| <i>Abbreviation</i> | <i>Compound Name (Peak No.)</i> | <i>m/z Value</i> |
|---------------------|---------------------------------------|------------------|
| SES1 | C14H26-sesquiterpane (1) | 123 |
| SES2 | C14H26-sesquiterpane (2) | 123 |
| SES3 | C15H28-sesquiterpane (3) | 123 |
| SES4 | C15H28-sesquiterpane (4) | 123 |
| SES5 | C15H28-8 β (H)-drimane (5) | 123 |
| SES6 | C15H28-sesquiterpane (6) | 123 |
| SES7 | C15H28-sesquiterpane (7) | 123 |
| SES8 | C16H30-sesquiterpane (8) | 123 |
| SES9 | C16H30-sesquiterpane (9) | 123 |
| SES10 | C16H30-8 β (H)-homodrimane (10) | 123 |

| <i>Ratio Name</i> | <i>Definition (Incl. Peak No.)</i> |
|-------------------|--|
| DR-SES1/SES2 | C14-sesquiterpane (1)/C14-sesquiterpane (2) |
| DR-SES3/SES5 | C15-sesquiterpane (3)/C15-8 β (H)-drimane (5) |
| DR-SES4/SES6 | C15-sesquiterpane (4)/C15-sesquiterpane (6) |
| DR-SES5/SES10 | C15-8 β (H)-drimane (5)/C16-8 β (H)-homodrimane (10) |

Tableau 1 : Ratios recommandés pour les sesquiterpanes (Wang et Stout, 2007).

Annexe 3

Ratios recommandés pour les terpanes tri et pentacycliques

| Recommended Diagnostic Ratios (DR) Derived from Tri- and Pentacyclic Triterpanes | | | |
|--|--|--|-----------|
| Abbreviation | Compound Name | | m/z Value |
| C28 (22S) | C28 tricyclic triterpane (Cheilanthane) | | 191 |
| C28 (22R) | C28 tricyclic triterpane (Cheilanthane) | | 191 |
| C29 (22S) | C29 tricyclic triterpane (Cheilanthane) | | 191 |
| C29 (22R) | C29 tricyclic triterpane (Cheilanthane) | | 191 |
| C27Ts | C27 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopane | | 191 |
| C27Tm | C27 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopane | | 191 |
| C28 $\alpha\beta$ | C28 17 α (H),21 β (H)-28,30-bisnorhopane | | 191 |
| 25norC29 $\alpha\beta$ | C29 17 α (H),21 β (H)-25-norhopane | | 191 |
| C29 $\alpha\beta$ | C29 17 α (H),21 β (H)-30-norhopane | | 191 |
| C29Ts | C29 18 α (H)-30-norhopane | | 191 |
| C30d | C30 15 α -methyl-17 α (H)-27-norhopane (diahopane) | | 191 |
| C29 $\beta\alpha$ | C29 17 β (H),21 α (H)-30-norhopane (normoretane) | | 191 |
| C30O | C30 18 α (H)-oleanane | | 191 |
| C30 $\alpha\beta$ | C30 17 α (H),21 β (H)-hopane | | 191 |
| C30 $\beta\alpha$ | C30 17 β (H),21 α (H)-hopane (moretane) | | 191 |
| C31 $\alpha\beta$ S | C31 17 α (H),21 β (H),22S-homohopane | | 191 |
| C31 $\alpha\beta$ R | C31 17 α (H),21 β (H),22R-homohopane | | 191 |
| C30G | C30 Gammacerane | | 191 |
| C32 $\alpha\beta$ S | C32 17 α (H),21 β (H),22S-bishomohopane | | 191 |
| C32 $\alpha\beta$ R | C32 17 α (H),21 β (H),22R-bishomohopane | | 191 |
| C33 $\alpha\beta$ S | C33 17 α (H),21 β (H),22S-trishomohopane | | 191 |
| C33 $\alpha\beta$ R | C33 17 α (H),21 β (H),22R-trishomohopane | | 191 |

| Ratio Name | Definition | Ratio Name | Definition |
|---------------------------|---|----------------------|--------------------------------------|
| DR-C28 | C28(S+R)/C30 $\alpha\beta$ | DR-C29 $\alpha\beta$ | C29 $\alpha\beta$ /C30 $\alpha\beta$ |
| DR-C29 | C29(S+R)/C30 $\alpha\beta$ | DR-C29Ts | C29Ts/C30 $\alpha\beta$ |
| DR-(C28+C29) | C28(S+R) + C29(S+R)/C30 $\alpha\beta$ | DR-C30d | C30d/C30 $\alpha\beta$ |
| DR-C27Ts | C27Ts/C27Tm | DR-C30O | C30O/C30 $\alpha\beta$ |
| DR-C28 $\alpha\beta$ | C28 $\alpha\beta$ /C30 $\alpha\beta$ | DR-C30G | C30G/C30 $\alpha\beta$ |
| DR-25norC30 $\alpha\beta$ | 25norC29 $\alpha\beta$ /C30 $\alpha\beta$ | | |

Tableau 1 : Ratios recommandés pour les terpanes tri et pentacycliques (Wang et Stout, 2007).

Annexe 4

Ratios recommandés pour les diastéranes

| <i>Abbreviation</i> | <i>Compound Name</i> | <i>m/z Value</i> |
|---------------------|--|------------------|
| C27dbS | C27 13β(H),17α(H),20S — diacholestane (diasterane) | 217 |
| C27dbR | | 217 |
| C28ααR | C27 13β(H),17α(H),20R — diacholestane (diasterane) | 217 |
| C29ααS | C28 24-methyl-5α(H),14α(H),17α,20R — cholestane | 217 |
| C29ββR | C29 24-ethyl-5α(H),14α(H),17α,20S — cholestane | 217 |
| C29ββS | C29 24-ethyl-5α(H),14β(H),17β(H),20R — cholestane | 217 |
| C29ααR | C29 24-ethyl-5α(H),14β(H),17β(H),20S — cholestane | 217 |
| C27ββR | C29 24-ethyl-5α(H),14α(H),17α(H),20R — cholestane | 218 |
| C27ββS | C27 5α(H),14β(H),17β(H),20R — cholestane | 218 |
| C28ββR | C27 5α(H),14β(H),17β(H),20S — cholestane | 218 |
| C28ββS | C28 24-methyl-5α(H),14β(H),17β(H),20R — cholestane | 218 |
| C29ββR | C28 24-methyl-5α(H),14β(H),17β(H),20S — cholestane | 218 |
| C29ββS | C29 24-ethyl-5α(H),14β(H),17β(H),20R — cholestane | 218 |
| | C29 24-ethyl-5α(H),14β(H),17β(H),20S — cholestane | 218 |

| <i>Ratio Name</i> | <i>Definition</i> |
|-------------------|---|
| DR-C29ααS | C29ααS/C29ααR |
| DR-C29ββ | C29ββ(R+S)/C29αα(S+R) ¹ |
| DR-C27ββSTER | C27ββ(R+S)/[C28ββ(R+S) + C29ββ(R+S)] ¹ |
| DR-C28ββSTER | C28ββ(R+S)/[C27ββ(R+S) + C29ββ(R+S)] ¹ |
| DR-C29ββSTER | C29ββ(R+S)/[C27ββ(R+S) + C28ββ(R+S)] ¹ |

Tableau 1 : Ratios recommandés pour les diastéranes (Wang et Stout, 2007).

Annexe 5

Ratios recommandés pour les stéroïdes

| <i>Abbreviation</i> | <i>Compound Name</i> | <i>m/z Value</i> |
|---------------------|---|------------------|
| C20TA | C20-triaromatic steroid (pregnane derivative) | 231 |
| C21TA | C21-triaromatic steroid (homopregnane derivative) | 231 |
| SC26TA | C26 20S-triaromatic steroid (cholestane derivative) | 231 |
| RC26TA+SC27TA | C26 20R- + C27 20S-triaromatic steroids | 231 |
| SC28TA | C28 20S-triaromatic steroid (ethylcholestane derivative) | 231 |
| RC27TA | C27 20R-triaromatic steroid (methylcholestane derivative) | 231 |
| RC28TA | C28 20R-triaromatic steroid (ethylcholestane derivative) | 231 |
| <i>Ratio Name</i> | <i>Definition</i> | |
| DR-C21TA | C21TA/RC28TA | |
| DR-SC26TA | SC26TA/SC28TA | |
| DR-RC27TA | RC27TA/RC28TA | |

Tableau 1 : Ratios recommandés pour les stéroïdes (Wang et Stout, 2007).

Annexe 6

Inventaires des composés dits PIANO

| Volatile Hydrocarbon PIANO Analyte | Group ID | Molecular Formula | Quant Ion (m/z) |
|---|-----------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Pentane | P | C ₅ H ₁₂ | 43 |
| Hexane | P | C ₆ H ₁₄ | 57 |
| Heptane | P | C ₇ H ₁₆ | 43 |
| Octane | P | C ₈ H ₁₈ | 43 |
| Nonane | P | C ₉ H ₂₀ | 43 |
| Decane | P | C ₁₀ H ₂₂ | 43 |
| Undecane | P | C ₁₁ H ₂₄ | 57 |
| Dodecane | P | C ₁₂ H ₂₆ | 43 |
| Tridecane | P | C ₁₃ H ₂₈ | 57 |
| Isopentane | I | C ₅ H ₁₂ | 43 |
| 2,3-Dimethylbutane | I | C ₆ H ₁₄ | 71 |
| 2-Methylpentane | I | C ₆ H ₁₄ | 43 |
| 3-Methylpentane | I | C ₆ H ₁₄ | 57 |
| 2,2-Dimethylpentane | I | C ₆ H ₁₄ | 57 |
| 2,4-Dimethylpentane | I | C ₆ H ₁₄ | 43 |
| 2-Methylhexane | I | C ₇ H ₁₆ | 43 |
| 2,3-Dimethylpentane | I | C ₇ H ₁₆ | 56 |
| 3-Methylhexane | I | C ₇ H ₁₆ | 43 |
| Isooctane | I | C ₈ H ₁₈ | 57 |
| 2,5-Dimethylhexane | I | C ₈ H ₁₈ | 57 |
| 2,4-Dimethylhexane | I | C ₈ H ₁₈ | 57 |
| 2,2,3-Trimethylpentane | I | C ₈ H ₁₈ | 57 |
| 2,3,4-Trimethylpentane | I | C ₈ H ₁₈ | 43 |
| 2,3,3-Trimethylpentane | I | C ₈ H ₁₈ | 43 |
| 2,3-Dimethylhexane | I | C ₈ H ₁₈ | 43 |
| 3-Ethylhexane | I | C ₈ H ₁₈ | 43 |
| 2-Methylheptane | I | C ₈ H ₁₈ | 57 |
| 3-Methylheptane | I | C ₈ H ₁₈ | 43 |
| Benzene | A | C ₆ H ₆ | 78 |
| Toluene | A | C ₇ H ₈ | 91 |
| Ethylbenzene | A | C ₈ H ₁₀ | 91 |
| p/m-Xylene | A | C ₈ H ₁₀ | 91 |
| Styrene | A | C ₈ H ₈ | 104 |
| o-Xylene | A | C ₈ H ₁₀ | 91 |
| Isopropylbenzene | A | C ₉ H ₁₂ | 105 |
| n-Propylbenzene | A | C ₉ H ₁₂ | 91 |
| 1-Methyl-3-ethylbenzene | A | C ₉ H ₁₂ | 105 |
| 1,3,5-Trimethylbenzene | A | C ₉ H ₁₂ | 105 |
| 1-Methyl-2-ethylbenzene | A | C ₉ H ₁₂ | 105 |
| 1,2,4-Trimethylbenzene | A | C ₉ H ₁₂ | 105 |
| sec-Butylbenzene | A | C ₁₀ H ₁₄ | 105 |
| 1-Methyl-3-isopropylbenzene | A | C ₁₀ H ₁₄ | 119 |
| 1-Methyl-4-isopropylbenzene | A | C ₁₀ H ₁₄ | 119 |
| 1-Methyl-2-isopropylbenzene | A | C ₁₀ H ₁₄ | 119 |

| Volatile Hydrocarbon PIANO Analyte | Group ID | Molecular Formula | Quant Ion (m/z) |
|---|-----------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Indan | A | C ₉ H ₁₀ | 117 |
| 1-Methyl-4-propylbenzene | A | C ₁₀ H ₁₄ | 105 |
| n-Butylbenzene | A | C ₁₀ H ₁₄ | 91 |
| 1,2-Dimethyl-4-ethylbenzene | A | C ₁₀ H ₁₄ | 119 |
| 1,2-Diethylbenzene | A | C ₁₀ H ₁₄ | 119 |
| 1,4-Dimethyl-2-ethylbenzene | A | C ₁₀ H ₁₄ | 119 |
| 1,3-Dimethyl-4-ethylbenzene | A | C ₁₀ H ₁₄ | 119 |
| 1,3-Dimethyl-5-ethylbenzene | A | C ₁₀ H ₁₄ | 119 |
| 1,2-Dimethyl-3-ethylbenzene | A | C ₁₀ H ₁₄ | 119 |
| 1,2,4,5-Tetramethylbenzene | A | C ₁₀ H ₁₄ | 119 |
| Pentylbenzene | A | C ₁₁ H ₁₅ | 91 |
| Naphthalene | A | C ₁₀ H ₈ | 128 |
| 2-Methylnaphthalene | A | C ₁₁ H ₁₀ | 142 |
| 1-Methylnaphthalene | A | C ₁₁ H ₁₀ | 142 |
| Cyclopentane | N | C ₅ H ₁₀ | 70 |
| Methylcyclopentane | N | C ₆ H ₁₂ | 56 |
| Cyclohexane | N | C ₆ H ₁₂ | 56 |
| Methylcyclohexane | N | C ₇ H ₁₄ | 83 |
| 1-Pentene | O | C ₅ H ₁₀ | 42 |
| 2-Methyl-1-butene | O | C ₅ H ₁₀ | 55 |
| 2-Pentene (trans) | O | C ₅ H ₁₀ | 55 |
| 2-Pentene (cis) | O | C ₅ H ₁₀ | 55 |
| 1-Hexene | O | C ₆ H ₁₂ | 56 |
| 1-Octene | O | C ₈ H ₁₆ | 55 |
| 1-Nonene | O | C ₉ H ₁₈ | 56 |
| 1-Decene | O | C ₁₀ H ₂₀ | 41 |

Tableau 1 : Inventaires des composés dits PIANO (Stout et al., 2006).



Géosciences pour une Terre durable

brgm

**Centre scientifique et technique
Service Environnement et Procédés**

3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34